

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENG. QUÍMICA E ENG. DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVO A
PARTIR DO SUBPRODUTO RESULTANTE DA LIXÍVIA
ALCALINA DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

RAQUEL BOHN LIMA

FLORIANÓPOLIS
2010

RAQUEL BOHN LIMA

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVO A
PARTIR DO SUBPRODUTO RESULTANTE DA LIXÍVIA
ALCALINA DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Co-orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

FLORIANÓPOLIS
2010

**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVO A
PARTIR DO SUBPRODUTO RESULTANTE DA LIXÍVIA
ALCALINA DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

Por

Raquel Bohn Lima

Dissertação julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química** pelo **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardi

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Juan A. Altamirano Flores

FLORIANÓPOLIS
2010

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria e José, ao meu irmão Bruno, e
a todos que compartilharam seus
conhecimentos e contribuíram para a
sua realização.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria e José que estão sempre presentes me apoiando em todos os sentidos e me ensinando como ser uma pessoa melhor.

Ao meu irmão Bruno, meu melhor amigo, pelo amor incondicional, alegria e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela confiança, pela tranquilidade transmitida, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela co-orientação, carinho e confiança.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pelo conhecimento compartilhado e auxílio na realização das análises de caracterização.

Ao Prof. Dr. Juan Altamirano Flores pela cordialidade e pelos esclarecimentos e idéias sugeridas na discussão dos resultados.

A Prof^{da}. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri pela energia positiva, pelos ensinamentos e por aceitar participar da banca examinadora.

A todos do Departamento de Engenharia Química da UFSC, em especial, ao funcionário Edevilson Silva por seu profissionalismo, positivismo, e amizade, que fez este período de trabalho se tornar mais fácil.

A equipe LABMAC, Laura, Susane, Jeane, Marivone, Camila, Daniel, Rodrigo, Raphael, Tiago, Rose, Jonas e Afonso. Foi um orgulho ter feito parte desta família. O apoio e amizade de vocês foram fundamentais neste trabalho e no meu crescimento pessoal.

Ao meu grande amigo Guilherme, pela sua amizade, energia e apoio em encarar os desafios da vida.

Aos amigos Bernardo e Franciele pela amizade e por me mostrar o verdadeiro amor pela química e a arte de ser professor.

A todos que de alguma maneira fizeram parte da realização deste trabalho, agradeço do fundo do meu coração.

A UFSC, por ser uma instituição renomada, séria, recheada de oportunidades, a qual que me abriu portas para minha evolução no mundo acadêmico.

A CAPES, e o Projeto Pró-Engenharias, pelo apoio financeiro.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e viver com ousadia. Pois o triunfo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

A busca por rotas alternativas de geração de energia e produtos comercialmente viáveis oriundos de resíduos agrícolas são fontes atuais de estudo. Um processo para desenvolver um material carbonoso ativado a partir da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz foi proposto e discutido neste trabalho. O carvão ativo é um material carbonáceo quimicamente inerte, muito utilizado na indústria em diversas aplicações, como no tratamento de águas residuais, purificação de gases, geração de materiais antimicrobianos, etc. Na transformação da cinza da casca do arroz foram realizados procedimentos laboratoriais mecanoquímicos que visam a redução da sílica livre (quartzo), redução do teor de cinza além das impurezas que podem interferir no processo de ativação subsequente. A amostra original e as frações obtidas através da realização de um peneiramento foram caracterizadas inicialmente quanto ao teor de cinzas, fluorescência de raios-X e difração de raios-X para avaliar sua composição e fases mineralógicas constituintes. A fração que obteve menor porção de sílica em sua composição foi utilizada como precursor na ativação química das amostras posteriores por apresentar uma melhor eficiência no processo. O ácido fosfórico foi o agente oxidante eleito e este foi utilizado em quatro proporções diferentes (relação massa de cinza: H_3PO_4): 1:2, 1:4, 1:8 e 1:12 sob três temperaturas de ativação: 80°C, 120°C e 180°C. Estas amostras ativadas foram caracterizadas quanto ao teor de cinza e número de iodo. Uma proporção de massa:ácido foi eleita como ideal diante dos resultados obtidos, e este carvão ativado foi analisado quanto a sua química de superfície (FTIR), área superficial (BET), porosidade e análise de imagem através da microscopia eletrônica de varredura sendo comparado à amostra original para que o processo de transformação desta matriz carbonosa fosse elucidado e o entendimento alcançado com sucesso.

Palavras-chave: cinza da casca do arroz; ativação química; porosidade; carvão ativado.

ABSTRACT

The search for new routes to alternative energy generation and commercially viable products derived, from agricultural waste, are sources of current study. A process to develop an activated carbonaceous material, from the alkaline digestion of rice husk ash, was proposed and discussed in this paper. The charcoal is a carbonaceous material chemically inert, widely used in industry in various applications, such as wastewater treatment, gas purification, generation of antimicrobial materials, etc. The transformation of rice husk ash were performed by mechanochemical laboratory procedures that aimed at reducing the silica (quartz), reducing the ash content and the impurities that can interfere in the subsequent activation process. The original sample and the fractions, obtained by conducting an initial bolting, were characterized as the ash content, X-ray fluorescence and X-ray diffraction to assess their mineralogical composition and phase constituents. For the future, fractions of samples that had lower portion of silica in its composition were used as precursor in the chemical activation. Phosphoric acid is the oxidizing agent elected and this was used in four different proportions (mass ratio of ash: H_3PO_4): 1:2, 1:4, 1:8 and 1:12 in three activation temperatures: 80 °C, 120 °C, and 180 °C. These samples were characterized by activated ash content and iodine number. According to the results a proportion of mass ratio of ash: acid was chosen as an ideal. This activated carbon was examined for its surface chemistry (FTIR), surface area (BET), porosity and image analysis by scanning electron microscopy which were compared to the original sample so that the transformation of carbonaceous matrix was elucidated with more clarity and understanding reached with success.

Keywords: rice husk ash, chemical activation, porosity, activated carbon.

ÍNDICE

1. CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA: GERAÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)	25
2. OBJETIVOS.....	31
2.1. Objetivo Geral.....	31
2.2. Objetivos Específicos.....	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
3.1 Resíduos Agroindustriais	33
3.2 Arroz	34
3.2.1 Produção de Arroz	34
3.2.2 Casca de Arroz.....	36
3.2.3 Cinza da casca do arroz	40
3.3 Materiais Carbonosos.....	42
3.3.1 O átomo de carbono.....	42
3.3.2 Materiais Porosos.....	46
3.3.2.1 Zeólitas	46
3.3.2.2 Carvão Ativado.....	47
3.3.3 Estrutura Porosa em Materiais Carbonosos	49
3.3.3.1 Porosidade	49
3.3.3.2 Adsorção.....	51
3.3.3.3 Área de superfície específica.....	53
3.3.3.4 Química de Superfície	53
3.4 Métodos de Ativação	54
3.4.1 Ativação física	54
3.4.2 Ativação Química	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1. Material Precursor.....	57
4.2. Preparação das amostras	59

4.2.1	Preparação do precursor	59
4.2.2	Preparação das amostras ativadas	60
4.3	Métodos de caracterização	62
4.3.1	Determinação do Teor de Cinza e Umidade	62
4.3.2	Fluorescência de Raios X	63
4.3.3	Difração de Raios X	64
4.3.4	Determinação do Número de iodo	66
4.3.5	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	66
4.3.6	Área de Superfície Específica	68
4.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	Cinza da casca do Arroz: amostra original e precursores	73
5.1.1	Análise do Teor de Cinza e Umidade	73
5.1.2	Análise Química por Fluorescência de Raios –X	74
5.1.3	Análise Mineralógica por Difração de Raios–X	77
5.2	Cinza da casca do arroz: Ativada	81
5.2.1	Análise do Teor de Cinza	81
5.2.2	Análise do Número de Iodo	82
5.2.4	Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	85
5.2.5	Análise da Área Superficial	87
5.2.6	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	91
6.	PUBLICAÇÕES	99
6.1.	Trabalhos Completos Publicados	99
6.2.	Trabalhos Completos Aceitos para Publicação	99
6.3.	Participação em outros trabalhos	99
7.	CONCLUSÕES	101
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo Desenvolvido no Laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC do EQA/UFSC.	26
Figura 2: Casca de Arroz.....	37
Figura 3: Secção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa; (2) fibra esclerênquima; (3) célula parênquima; (4) epiderme interna (HARIMA, 1997).	39
Figura 4: Processos de Conversão Energética da Casca de Arroz (MAYER, 2009).....	39
Figura 5: Difratograma da Cinza da Casca do Arroz. (GUO, 2006)	40
Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz (Fonte: DAFICO, 2001).	41
Figura 7: Estrutura cristalina do grafite (JENKINS, 1976)	44
Figura 8: Estrutura Turbostrática de Warren (WARREN, 1941)	45
Figura 9: Estrutura esquemática dos materiais carbonosos: (a) Não grafitizável: as ligações cruzadas são rígidas não permitindo a organização dos microcristalites. (b) Grafitizável: as ligações cruzadas se rompem proporcionando a coalescência dos microcristalites (FRANKLIN, 1951)	45
Figura 10: Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas (LESLEY & MOORE, 1992).	47
Figura 11: Representação do processo de adsorção pelo carvão ativado (ACTIVBRAS, 2010).	48
Figura 12: Imagem bi-dimensional proposto para ilustrar o funcionamento da porosidade em carbonos ativados (ROUZAUD e CLINARD, 2002).	50
Figura 13: Isotermas de adsorção (QUANTACHROME, 2000)	52
Figura 14: Possíveis funções orgânicas presentes na matriz carbonosa, (a) ácidos carboxílicos, (b) anidridos carboxílicos, (c) lactonas, (d) lactol, (e) grupos fenóis, (f) grupos carbonilas, (g) quinonas, (h) grupos éteres (BOTTANI & TASCÓN, 2008).	54
Figura 15: Unidade de demonstração do processamento da CCA para obtenção de sílica amorfa.	57

Figura 16: Geleificação do silicato de sódio com ácido sulfúrico para obtenção da sílica amorfa e carvão.	58
Figura 17: Fluorescência a nível atômico	63
Figura 18: Espalhamento de raios x (a) construtivo e (b) destrutivo. ...	64
Figura 19: Difração de raios-X em estrutura cristalina	65
Figura 20: Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier.....	67
Figura 21: Esquema de funcionamento do equipamento Quantasorb (QUANTACHROME CORPORATION, 1991).....	69
Figura 22: Análise química (a) CCAOrig, (b) CCA100R, (c) CCA100P, (d) CCA200, (e) CCA325.....	76
Figura 23: Difrátograma da cinza da casca de arroz original (CCAOrig) – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)	77
Figura 24: Difrátograma da cinza da casca de arroz CCA100R – Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)	79
Figura 25: Difrátograma da cinza da casca de arroz CCA100P – Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)	79
Figura 26: Difrátograma da cinza da casca de arroz CCA200 – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)	80
Figura 27: Difrátograma da cinza da casca de arroz CCA325 – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)	80
Figura 28: Índice de iodo para a cinza da casca do arroz original e amostras ativadas.	83
Figura 29: Análise química (a) Amostra original e (b) Amostra ativada (CCA6).	85
Figura 30: Espectros de infravermelho: (a) CCAOrig, (b) CCA6.	86
Figura 31: Representação do grupo silanol (SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 2006).	87
Figura 32: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, (a) CCAOrig, (b) CCA6.....	88

Figura 33: Distribuição de tamanho de poros, (a) CCAOrig e (b) CCA6.	90
Figura 34: Micrografia da CCAOrig, (a) - aumento 500x; (b) aumento de 1000x.	92
Figura 35: Análise de EDS para a cinza da casca do arroz original – Ponto (A) da Figura 34(b).	93
Figura 36: Micrografias da amostra ativada CCA6 – (a) aumento de 1000x, poros regulares, (b) aumento de 1000x, estrutura porosa e (c) aumento de 500x.	94
Figura 37: Análise de EDS para o carvão ativado CCA6 - Ponto (A), Figura 33.	96
Figura 38: Micrografia da amostra de CCA10.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de Cinza de resíduos agrícolas.....	34
Tabela 2: Regiões brasileiras produtoras de arroz na safra de 2009.....	35
Tabela 3: Quantidade produzida de arroz em casca (milhões de toneladas) dos dez maiores produtores mundiais (2007 - 2008).	35
Tabela 4: Principais características físico-químicas da casca do arroz (HOUSTON, 1972).	37
Tabela 5: Composição química de casca de arroz, segundo diversos autores.	38
Tabela 6: Classificação quanto a porosidade segundo a IUPAC.....	50
Tabela 7: Codificação da amostra original e das peneiradas.....	60
Tabela 8: Codificação das amostras de acordo com a temperatura e proporção de massa/ácido.	61
Tabela 9: Propriedades da cinza da CCAOrig sem tratamento.	73
Tabela 10: Análise Química das cinzas da casca de arroz (precursores).....	74
Tabela 11: Teor de cinzas para as amostras ativadas.	81
Tabela 12: Análise Química da cinza da casca de arroz ativada (Amostra CCA6).	84

1. CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA: GERAÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

A reciclagem de materiais constitui, nos dias atuais, em um dos mais importantes temas para estudo, uma vez que envolve aspectos técnicos, econômicos e ambientais. A prática da reciclagem é muito utilizada em países do Primeiro Mundo, onde as matérias primas têm aspectos estratégicos, a poluição é crítica e as técnicas de disposição de resíduos sólidos são carentes de tecnologias apropriadas.

Considerando o necessário equilíbrio no consumo e na conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem de materiais exerce um papel relevante na economia de jazidas escassas de matérias primas in natura, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia gerando um ritmo de produção de matéria prima básica mais conivente com o ritmo de consumo de bens e serviços pela sociedade.

A grande quantidade de resíduos gerados por alguns setores produtivos tem levado pesquisadores a buscar soluções adequadas, com o intuito de atender as questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais. O amplo consumo de matérias-primas pelas indústrias brasileiras, para os mais diversos usos, conduz às pesquisas sobre reciclagem dos materiais descartados pelas indústrias com a finalidade do seu emprego racional e seguro em novos produtos.

A concepção deste projeto baseia-se no fato de que todo processo produtivo gera subprodutos e resíduos com qualidade e valor diferenciado do produto principal.

No beneficiamento do arroz, um dos subprodutos obtidos é sua casca. Uma das possibilidades de uso deste material é a geração de energia via combustão direta, resultando na cinza da casca do arroz (CCA) como resíduo, que corresponde a cerca de 20% em peso da casca. Se a mesma for utilizada direta ou indiretamente para algum fim comercial, o ciclo da industrialização do arroz será fechado, sendo possível o total reaproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura. Uma produção industrial ideal é aquela que gera resíduo zero, então fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

O processamento da CCA, através de uma lixívia alcalina visa obter produtos tais como, a sílica amorfa com aplicação antiumectante e

antiempedrente e silicatos de sódio. Deste tratamento alcalino, Figura 1, resulta um subproduto com elevado teor de carbono que através de um processamento adequado pode gerar a produção de carvão ativo. Além das características citadas anteriormente, a sílica amorfa possui particularidades em relação a sílica cristalina e ou a de origem sedimentar, como por exemplo em síntese de zeólitas, na qual a sílica amorfa apresenta alta atividade e a sílica cristalina apresenta-se quase que inativa. O subproduto, escopo do presente projeto de pesquisa, corresponde à Corrente 12, cuja composição química apresenta elevado teor de carbono resultante da queima incompleta da casca de arroz.

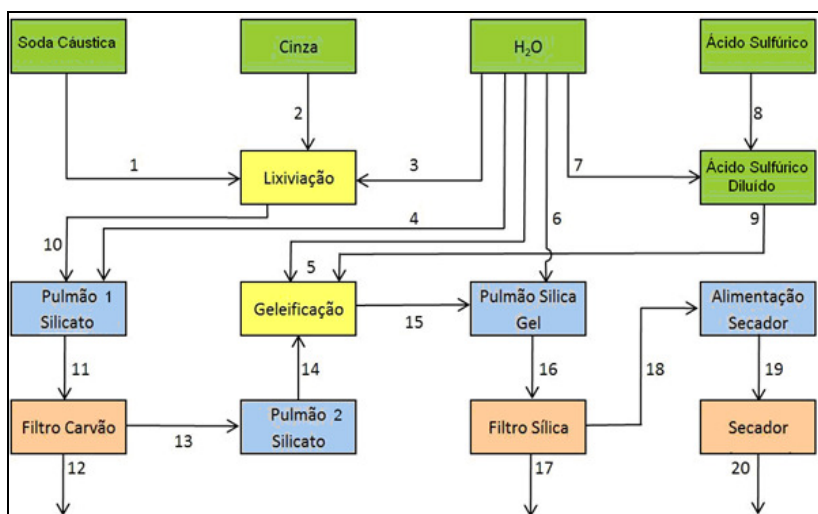


Figura 1: Fluxograma do processo Desenvolvido no Laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC do EQA/UFSC.

Segundo o fluxograma, em verde estão os blocos que representam os depósitos de reagentes, blocos amarelos são operações unitárias nas quais ocorre reação química, o azul trata-se de equalizadores do processo e os vermelhos tratam meramente de processos de separação física.

As correntes envolvidas no processo estão discriminadas a seguir:

Corrente 1: Hidróxido de sódio alimenta a lixiviação;

Corrente 2: Cinza CCA, alimenta a lixiviação;

Corrente 3: Água alimentada a lixiviação;

- Corrente 4: Água para resfriamento no Pulmão 1 de Silicato;
- Corrente 5: Água para resfriamento na Geleificação;
- Corrente 6: Água para resfriamento do Pulmão de Sílica Gel;
- Corrente 7: Água p/ diluição do ácido sulfúrico, alimenta o tanque ácido sulfúrico diluído;
- Corrente 8: Ácido sulfúrico alimenta o tanque de diluição;
- Corrente 9: Ácido sulfúrico diluído alimenta a Geleificação;
- Corrente 10: Saída da lixiviação alimenta o Pulmão 1 do Silicato;
- Corrente 11: Alimentação filtro carvão;
- Corrente 12: Carvão retido no filtro;
- Corrente 13: Silicato filtrado alimenta o Pulmão 2 do Silicato;
- Corrente 14: Alimentação da geleificação;
- Corrente 15: Saída da geleificação;
- Corrente 16: Alimentação do filtro da sílica;
- Corrente 17: Solução passante no filtro da sílica;
- Corrente 18: Saída do filtro da sílica, alta umidade;
- Corrente 19: Alimentação do secador;
- Corrente 20: Sílica amorfa com umidade menor do que 6,0 %.

Devido à casca do arroz ser uma fonte de energia renovável, com um razoável teor energético de 12-18 MJ/Kg, e ter um alto custo de transporte em face do baixo empacotamento, esta acaba sendo usada como combustível no próprio processo de beneficiamento do arroz. Esta CCA contendo cinzas e sílica em excesso apresenta como principais impurezas K, Ca, Mg, Al, e sua lenta biodeteriorização faz com que permaneça inalterada por longos períodos de tempo, representando um grande dano ao meio ambiente e seres humanos. A combustão da casca de arroz gera cinzas com formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina) que dependem tanto do tipo de equipamento e queima usado como do tempo e da temperatura de queima. Quando a cinza está sob a forma amorfa, a mesma não apresenta riscos à saúde, porém quando em forma cristalina, esta se torna reativa e assim é considerada prejudicial à saúde humana.

A extração de sílica de CCA por lixiviação alcalina (NaOH) consiste de um processamento químico desenvolvido no LABMAC e

registrado junto ao Instituto de Propriedade Intelectual (INPI) - PATENTE: MU 8101916-5 “ Obtenção de Sílica Amorfa e Sulfato de Sódio a Partir de Cinza de Casca de Arroz” depositada no INPI em 17/08/2001. Sendo que o subproduto resultante do processamento é o objetivo fundamental do projeto de pesquisa.

O baixo custo energético e extrema eficiência são atrativos, obtendo uma sílica de alta pureza, com estrutura amorfa de grande reatividade. Um subproduto deste processo é um carvão puro com granulometria fina, com um bom valor comercial e interessantes aplicações e isto o torna um resíduo valorizado. No entanto essa cinza só terá alto valor econômico se tiver alta qualidade, que é mensurada pela alta área superficial específica, poder de adsorção, tamanho e pureza de partícula, além do teor de cinza.

Este trabalho tem como foco principal desenvolver um processo de obtenção de um carvão altamente ativado utilizando o resíduo industrial proveniente da digestão cáustica da cinza da casca do arroz. Através de processos mecânicos e da ativação química com o ácido fosfórico (H_3PO_4) sob condições variadas de concentração e temperatura, obteve-se um produto carbonoso de alta qualidade com baixo teor de cinza residual, alta porosidade e área superficial.

Carvão ativo ou ativado é um produto carbonoso quimicamente inerte, com área superficial interna e porosidade elevada, o que o torna capaz de adsorver moléculas em fase gasosa e/ou líquida para a remoção de impurezas dissolvidas nos produtos a serem tratados. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme a conveniência do seu uso. Devido às suas propriedades de adsorção, o carvão ativo é largamente utilizado em vários processos industriais como purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, descoloração, desclorização, dentre outras aplicações podendo ser utilizados em vários ramos como nas indústrias alimentícias, químicas, farmacêutica e principalmente no tratamento de água potável e efluentes tóxicos.

A partir das técnicas de peneiramento, teor de cinzas e fluorescência de raios-X, a eficiência desta cinza no processo e a melhor composição foram avaliadas, em função do teor de sílica livre (quartzo) e teores de cinza residual, para a posterior ativação química proposta. Outros métodos de caracterização são aplicados às amostras para avaliar a área superficial, poder de adsorção, estrutura cristalina, porosidade e química de superfície do carvão ativado. Dentre eles, estão as técnicas de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Determinação do número de Iodo, Área Superficial (BET), Espectrometria no Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Estes ensaios comprovaram que o processo de obtenção de um carvão ativo é uma alternativa praticável do ponto de vista econômico, ético e sustentável, podendo, facilmente, ser reproduzido em escala industrial. Deseja-se que esta pesquisa seja fonte de inspiração para futuros estudos visando os demais resíduos de processos que compreendem os resíduos resultantes do processamento ou conversão agroindustrial dos cultivos (incluindo o cultivo de árvores), como serragem, cavaco, bagaço de diversas origens, cascas, etc.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo central investigar e desenvolver um processo de obtenção de um carvão ativado a partir do resíduo gerado da digestão cáustica da cinza da casca de arroz, através de técnicas simples e análise de amostras preparadas sob diferentes condições de ativação. Com base nos carvões ativos comerciais, a pesquisa está fundamentada na obtenção de um carvão ativo com teor de cinzas inferior a 3% e um número de iodo superior¹ a 650 mg/I₂.

2.2. Objetivos Específicos

- Reduzir o conteúdo de impurezas e silicato de sódio ainda presente na cinza da casca do arroz, o teor de sílica livre (quartzo) e o teor de cinzas residuais para até 3%, sendo fatores determinantes para avaliar a qualidade de um carvão ativado;
- Preparar materiais carbonosos ativados a partir da ativação química da cinza da casca de arroz, utilizando como agente ativador o ácido fosfórico (H₃PO₄) e explorando diferentes condições de ativação;
- Avaliar a proporção de massa do agente oxidante e temperatura ideais para o desenvolvimento do processo através da técnica de determinação do número de iodo, que mensura a porosidade do carvão ativado pelo poder de adsorção de iodo de uma solução;
- Através do uso de diversas técnicas de caracterização, estudar o carvão ativado obtido submetendo-o a uma comparação com o material precursor e assim correlacionar as diversas informações obtidas por tais

¹ Número de iodo: baseia-se na quantidade em miligramas de iodo absorvido pelo carvão e determina sua atividade como material adsorvente.

técnicas com os modelos e resultados estabelecidos na literatura, ampliando assim o entendimento sobre o processo de ativação química da cinza da casca de arroz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos Agroindustriais

Com o crescimento populacional mundial desenfreado, o mundo requer uma maior demanda de alimentos, e conseqüentemente são geradas grandes quantidades de resíduos agrícolas, que freqüentemente são jogados na encosta dos rios ou lançados em depósitos a céu aberto que são prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana. (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007)

A necessidade de aproveitamento de resíduos nos processos industriais está acentuada no mundo, a utilização de fontes dispersas de energia, em particular a biomassa, aparece como uma oportunidade de destaque. Trata-se de uma geração descentralizada e próxima aos pontos de carga com diversos tipos de formas de conversão, sendo que as mais utilizadas são combustão direta, gaseificação e pirólise. (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2005; PUTUN *et al.*, 2004). O desejo de minimização das emissões de CO₂ é um ponto favorável ao uso da biomassa no âmbito ambiental, pois quando esta é queimada, CO₂ é liberado na atmosfera. Entretanto, esse gás é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera.

A casca do arroz é um dos resíduos agroindustriais mais abundantes, pelo elevado volume e por sua baixa densidade. E dentre os principais cereais, é o que produz maior percentual de cinzas, seguido por bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, folha de milho e folhas de sorgo (MEHTA, 1992). A Tabela 1 apresenta um comparativo dos teores de cinzas obtidos para diferentes resíduos agrícolas (CINCOTTO, 1988 e MEHTA, 1992).

Observa-se uma crescente incorporação de resíduos agroindustriais na indústria para diversos fins e aplicações. Pode-se citar a utilização de palha da cana-de-açúcar (VILLAR-COCIÑA *et al.*, 2003), a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (FREITAS, 2005; MORALES *et al.*, 2007) e ainda sabugo de milho (TSAI *et al.*, 1997), e resíduos de pneu para a produção de carbono ativado (MUI *et al.*, 2004).

Tabela 1: Teores de Cinza de resíduos agrícolas.

Produto	Cinza (% média)	Produto	Cinza (% média)
Metha (1992)		Cincotto e Kaupatez (1988)	
Folha de Trigo	10,0	Bagaço (cana-de-açúcar)	0,5
Folha e talo de girassol	11,0	Amendoim	3,0
Folha de milho	12,0	Mamona	9,0
Folha de sorgo	12,0	Casca do Arroz	18,0
Palha de arroz	14,0		
Bagaço (úmido) cana-de-açúcar	15,0		
Casca do arroz	20,0		

A reciclagem de resíduos industriais e agrícolas ainda possui índices insignificantes frente ao montante produzido e, a cada dia, estes rejeitos agredem mais o meio ambiente, em virtude da falta de tratamento e fiscalização sobre a manipulação e descarte adequados. A utilização de resíduos agroindustriais buscando a obtenção de novos materiais se deve basicamente pela elevada quantidade de matéria-prima de origem natural que se encontra disponível, pela preocupação com o esgotamento e pelo uso de altas tecnologias para gerar um produto nobre e comercialmente viável a partir de um rejeito industrial.

3.2 Arroz

3.2.1 Produção de Arroz

O arroz é um dos principais alimentos consumidos no Brasil, servindo de base para a dieta da maioria da população. Seu consumo é em média de 31 kg por ano para cada habitante, tornando a cadeia produtiva do arroz de extrema importância para a economia nacional, especialmente para o Rio Grande do Sul e Santa Catarina, estados com mais de 350 engenhos de beneficiamento de arroz (IBGE, 2007).

De acordo com os dados do IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, em 2009 a produção de arroz no Brasil alcançou o valor de 12.609.060 toneladas de arroz em casca, sendo que a casca

corresponde a 20% da massa do grão. O Rio Grande do Sul continua sendo o maior produtor nacional, com cerca de 60% da produção total, seguido de Santa Catarina. A Tabela 2 ilustra a produção nacional, subdividida em regiões.

Tabela 2: Regiões brasileiras produtoras de arroz na safra de 2009.

Região	Produção (toneladas)	Produção Nacional (%)
Norte	936,3	7,42%
Nordeste	1.075,9	8,53%
Centro-Oeste	1.257,9	9,97%
Sudeste	216,0	1,71%
Sul	9.116,4	72%

Fonte: Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – IBGE (2009).

A produção mundial está em ritmo crescente a cada ano, com o Brasil entre os maiores produtores do mundo, como é mostrado na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Quantidade produzida de arroz em casca (milhões de toneladas) dos dez maiores produtores mundiais (2007 - 2008).

País	2007	2008
China	184.128	185.490
Índia	139.137	141.134
Indonésia	54.455	57.049
Bangladesh	43.504	43.504
Vietnã	35.827	35.567
Tailândia	29.269	27.879
Mianmar	30.600	32.610
Filipinas	15.327	16.000
Brasil	11.527	11.080
Japão	10.695	10.970
TOTAL	554.569	561.283

Fonte: IRRI (2008); Projeto Arroz Brasileiro

3.2.2 Casca de Arroz

O arroz possui alta umidade após a colheita. Este cereal é submetido a um processo de secagem para a redução em até 10% do teor de água e então é armazenado em silos. Durante o beneficiamento os grãos são separados de impurezas e descascados, dando origem às seguintes frações: arroz inteiro, grãos quebrados, farelo, palha, haste e casca. (GOMES *et al.*, 2000).

Estas frações têm diversos destinos, como podemos citar o grão quebrado que é adicionado ao grão inteiro em diferentes proporções, o farelo para a produção de óleo combustível, concentrado protéico além de fibras para nutrição e amido. A palha é usada para alimentação do gado e a haste em indústria de papel e artesanato.

Esforços visando à utilização direta da casca têm encontrado barreiras por causa de seu caráter altamente abrasivo, alta resistência a degradação, baixa densidade e alto teor de cinzas, além de não ter valor nutritivo, pois devido à presença de grande quantidade de sílica e fibras não servem como alimento para o homem ou animais. Atualmente o maior uso da casca de arroz é como fonte de energia nas olarias, fornos para secagem de grãos, produção de blocos e painéis na construção civil através de suas cinzas, nas vidrarias, como refratários, entre outros (DELLA *et al.*, 2001).

A casca é um material de lenta decomposição na natureza.

Quando depositada de forma inadequada devido ao seu acúmulo constante, pode ocorrer uma decomposição anaeróbica que produz gases poluentes (metano e óxido nitroso, que são danosos à camada de ozônio).

Das primeiras gerações do beneficiamento do grão, obtém-se a casca como o principal subproduto, numa razão de aproximadamente 200 gramas por quilograma de arroz, em casca. O resíduo gerado, por possuir alto poder calorífico (3000 Kcal/Kg), é largamente utilizado com fonte de energia, sendo que, no Brasil, a casca é aproveitada pelas próprias empresas beneficiadoras, que, normalmente, as queimam para a secagem ou parboilização dos grãos (POUEY, 2007). Na Tabela 4 são apresentadas algumas das características físico-químicas da casca do arroz.

Na Figura 2 temos uma foto ilustrativa da casca de arroz após beneficiamento.

Tabela 4: Principais características físico-químicas da casca do arroz (HOUSTON, 1972).

Parâmetro	Descrição/ valor
Coloração	Amarelo ouro
Tamanho	4,5mm (em média)
Massa unitária	96 – 160 kg/m ³
Condutividade térmica	3,3 kcal.cm/g.m ² /°C
Valor calorífico	2800 – 3700 kcal/kg



Figura 2: Casca de Arroz.

A composição química média da casca, em base anidra, é de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica (SiO_2), sendo que a lignina e a celulose podem ser removidas através da combustão da casca (METHA, 1992). Este material possui uma grande quantidade de material inorgânico, cerca de 15-20% em massa, onde o SiO_2 pode responder em até 95% deste total. Alguns óxidos também estão presentes em quantidades menores que 1% em massa como: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , MnO , Na_2O e P_2O_5 , entre outros (GOLDSTEIN, 1997; GUO *et al*, 2002).

A Tabela 5 apresenta a composição química da casca do arroz, segundo vários autores. Até mesmo as cinzas residuais provenientes da casca podem apresentar elevados teores de sílica na sua composição química (POUEY *et al.*, 2007).

Tabela 5: Composição química de casca de arroz, segundo diversos autores.

Autor	Composição típica em óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
Cook (1977)	93,0	0,60	0,15	nd	0,42	0,43	0,04	1,05	2,77
Cincotto (1988)	94,7	0,09	1,46	nd	0,95	0,99	0,04	1,75	7,29
Isaia (1995)	78,6	2,30	2,3	nd	0,80	1,00	0,01	0,56	11,80
Della (2001)	72,1	0,30	0,15	0,15	0,70	0,43	0,50	0,72	24,3
Qingge (2005)	92,4	0,30	0,40	0,11	0,30	0,70	0,07	2,54	2,31
Pouey (2006)	85,1	0,339	-	0,062	0,331	0,57	-	2,09	11,00

Fonte: POUEY *et al.* (2007).

Do ponto de vista morfológico, a casca de arroz constitui-se de quatro camadas. A epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silicificadas; o esclerênquima ou fibra hipodérmica com paredes lignificadas; a célula parênquima esponjosa e a epiderme interna, como pode ser visto na Figura 3 (HARIMA, 1997). Segundo Houston (1972), acredita-se que esta sílica é transportada pela planta a partir do solo como ácido monossílico (H₄SiO₄), que acaba se concentrando na casca e no caule devido à evaporação da água, e que, por último, polimeriza-se, formando uma membrana sílico-celulósica.

Entre as diversas aplicações que a casca do arroz está incluída, o seu uso na indústria de cimento, geração de força motriz e vapor e obtenção de sílica pura se destacam. Esses processos de transformação ou conversão energética da biomassa podem ser divididos em três grupos: processos físicos, termoquímicos e biológicos, que são apresentados na Figura 4. Em resumo esses processos são primários, pois convertem a biomassa em combustíveis ou matérias-primas a serem utilizados para a obtenção de produtos finais (MAYER, 2009).

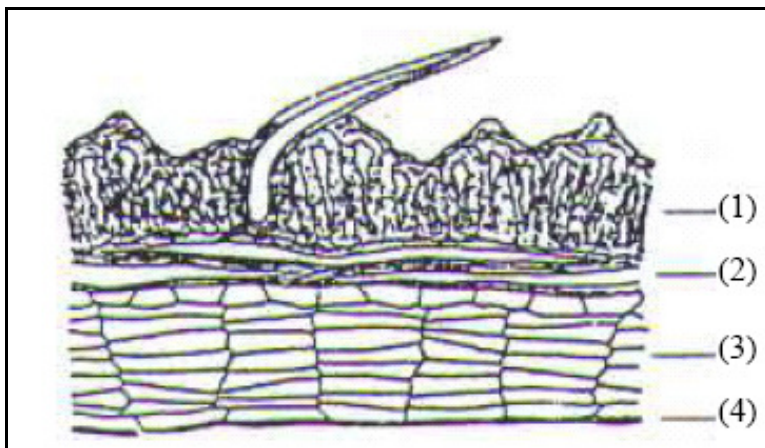


Figura 3: Seção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa; (2) fibra esclerênquima; (3) célula parênquima; (4) epiderme interna (HARIMA, 1997).

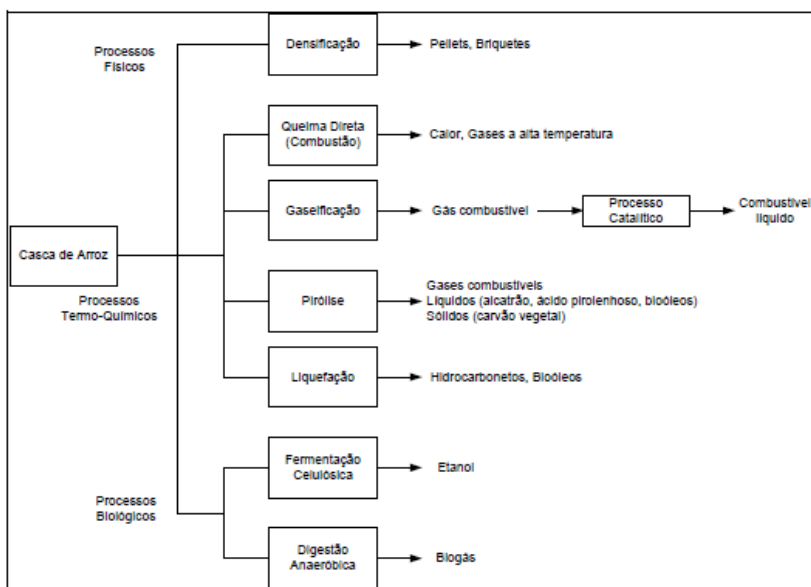


Figura 4: Processos de Conversão Energética da Casca de Arroz (MAYER, 2009).

3.2.3 Cinza da casca do arroz

Material resultante da queima parcial da casca de arroz para a produção de energia calorífica empregada, por exemplo, no processo de secagem e parboilização dos grãos, junto às beneficiadoras do cereal. Pode ser resultante também do processo de geração de outras formas de energia, como energia elétrica, em usinas termelétricas, ou ainda, de processos de calcinação.

Sua composição é essencialmente sílica pura na forma não cristalina, suas partículas são geralmente menores que $45\mu\text{m}$ e possuem área específica por absorção de nitrogênio de $60\text{m}^2/\text{g}$ (LIMA *et al.*, 2007). Na Figura 5 está representado um difratograma da CCA demonstrando o seu caráter amorfo (GUO, 2006).

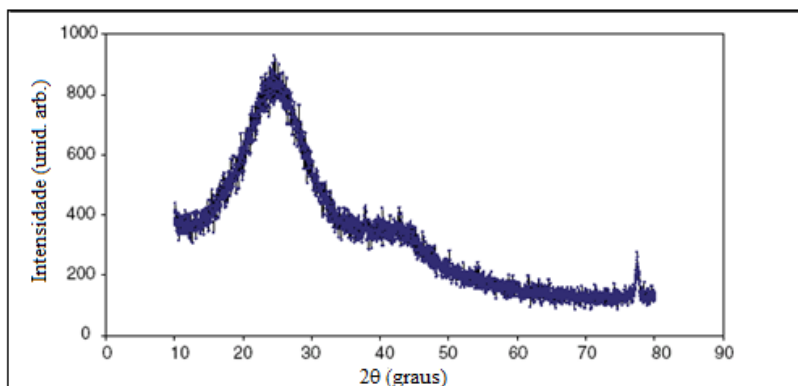


Figura 5: Difratograma da Cinza da Casca do Arroz. (GUO, 2006)

A Figura 6 apresenta uma micrografia realizada por microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal de uma partícula de cinza de casca de arroz. A micrografia foi realizada a partir de uma amostra de cinza de casca de arroz com uma alta superfície específica (50 a $100\text{m}^2/\text{g}$) (MEHTA, 1992). Na parte superior da figura, uma epiderme corrugada e densa é claramente visível. Segue-se, logo abaixo, uma estrutura em tubos e depois o parênquima, estrutura celular com paredes muito finas.

A casca de arroz disponível no sul do Brasil (9.116 milhões de toneladas de arroz que equivale em casca a 1.82 milhões de toneladas – safra 2009) se for queimada para geração de energia, terá uma produção resultante, em termos de cinza pura (cerca de 18% do peso da casca é

cinza), de aproximadamente 327 mil toneladas/ano. Considerando a produção mundial de arroz, que alcançou a marca de mais de 550 milhões de toneladas nos últimos anos, o total de resíduos gerados de cinza ficou em torno de 20 milhões de toneladas/ano.

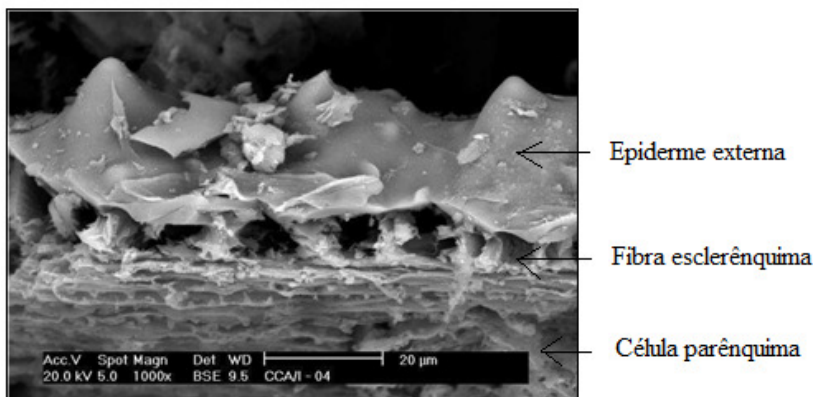
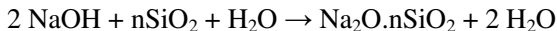


Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura da cinza de casca de arroz (Fonte: DAFICO, 2001).

Há alguns anos, quase todo esse material tinha como destino as lavouras e o fundo de rios, num descarte prejudicial e criminoso. Por outro lado, se essa cinza for descartada no meio ambiente, provocará poluição, pois se sabe que a cinza gerada na combustão apresenta certa quantidade de carbono residual, que é um grave poluente para o solo. Fica evidente que seu aproveitamento adequado resultará em benefício ao processo de conservação ambiental.

Diversos processos têm sido propostos para o aproveitamento da CCA (cinza da casca do arroz), objetivando produtos de valor agregado diversos. Podemos citar a produção de carbetos de silício (SiC) usado como reforço para a produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas (KRISHNARAO *et al.*, 1995), a utilização da cinza como carga para polímeros (HAXO & MEHTA, 1975) com destaque nos compostos de borracha natural, em substituição a outros materiais, para promover melhores propriedades mecânicas como tensão, dureza, elongação e acréscimo de massa fornecendo, assim, um composto de borracha com melhor desempenho (ISHAK & BAKAR, 1995), além do uso deste resíduo em concretos e argamassas (JUST, 2001; SINGH, 2001; FENG *et al.*, 2004; NEHDI, 2003).

O uso da cinza da casca do arroz para a produção de sílica pura é um dos processos mais estudados (ARMESTO *et al.*, 2002; BOSE *et al.*, 1982; BANERJEE *et al.*, 1982; JAMES, 1986; DELLA, 2002) e diante do fato que o material precursor deste trabalho é proveniente de um processo de extração de sílica a partir da casca de arroz, pode-se citar um dos métodos mais utilizados: lixiviação em meio alcalino. Neste método, a sílica amorfa pode ser extraída por lixiviação com hidróxido de sódio (NaOH) em baixa temperatura, cerca de 90°C. A solubilidade da sílica amorfa é muito baixa em pH<10 e aumenta bruscamente com pH>10 (KALAPATHY *et al.*, 2000). Este comportamento único permite a extração de sílica da CCA, em uma forma pura, por solubilização sob condições alcalinas, e uma subsequente precipitação em baixo pH (BRINKER *et al.*, 1990). Na produção da solução de silicato alcalino, como o silicato de sódio, usando como matéria prima uma cinza de origem orgânica com sílica amorfa, a quantidade de carbono pode chegar a 30% da cinza na lixiviação alcalina. O carbono é um material inerte durante a reação e o excesso não é danoso (STEPHENS *et al.*, 2002). A principal reação química do processo de extração cáustica é a seguinte:



Onde n pode variar de 1,6 a 3,8.

O uso da cinza da casca de arroz como matéria prima para produção de carvão ativado é um estudo promissor e o seu uso se deve à adequação de suas características básicas (não-grafitizável, alto teor de carbono fixo) para esta finalidade. Uma das dificuldades é a grande quantidade de material inorgânico presente, principalmente sílica. Isto, porém, deve ser objeto de estudos, já que a sílica pode ser amplamente aproveitada para os mais diversos fins conforme mostrado anteriormente.

3.3 Materiais Carbonosos

3.3.1 O átomo de carbono

O elemento químico carbono, denotado pelo símbolo C, é um elemento não metálico, com número atômico seis, massa atômica 12,010 u.m.a. e um conjunto de isótopos. A estrutura eletrônica do carbono livre é $1s^2, 2s^2, 2p^2$ com valência natural igual a quatro.

No entanto esta forma do carbono não é estável, e para alcançar um estado de menor energia o carbono sofre o fenômeno da hibridização dos orbitais 2s e 2p (COHEN-TANNOUDJI, 1977). Estas hibridizações favorecem as ligações dos carbonos entre si e com outros elementos químicos. Dessa forma, uma grande variedade de substâncias pode ser formada a partir de diferentes tipos de hibridização do átomo de carbono (BURCHELL, 1999).

A hibridização sp^2 é a que mais interessa a este trabalho, pois trata da formação da estrutura planar do grafite, base dos materiais carbonosos desordenados. Neste estado, três elétrons são absorvidos em um sistema de orbitais coplanares híbridos cuja posição dos eixos destes orbitais é de 120° , proporcionando ligações σ , e o elétron restante fica livre no orbital p_z favorecendo uma ligação π (JENKINS, 1976).

A estrutura típica da organização dos átomos de carbono são unidades hexagonais regulares justapostas em planos paralelos, que são fortemente ligados, um carbono ao seu vizinho no plano, por ligações do tipo σ e π . A coesão entre os planos é provida pela fraca interação de Van der Waals, razão pela qual um cristal de grafite apresenta rigidez muito maior ao longo dos planos grafíticos do que na direção perpendicular a estes. Essa peculiaridade explica muitas propriedades importantes do grafite, dentre as quais a facilidade de deslizamento entre os planos que lhe confere características lubrificantes (FRANKLIN, 1951).

Os materiais carbonosos desordenados estão entre os materiais que não se encaixam na descrição do grafite ou diamante, como os carvões minerais e vegetais. Podem ser definidos como sendo materiais química e fisicamente heterogêneos, constituídos por uma parte orgânica composta principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio coexistindo com uma parte mineral em quantidade bem menor (EMMERICH, 1987).

Alguns estudos demonstraram os possíveis modelos estruturais para estes materiais carbonosos. Nas décadas de 1930 e 1940, experimentos de difração de raios-X (DRX) revelaram que os materiais carbonosos como carvões e antracitos encontram-se num estado intermediário entre o amorfo e o cristalino. Os espectros de DRX se apresentam com linhas largas, centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite, sendo verificadas reflexões bidimensionais do tipo (hk) e reflexões tridimensionais do tipo (00ℓ) com ℓ par. Não foram observadas, entretanto, reflexões do tipo (hkl) com os três índices diferentes de zero.

Em 1941 uma análise bem detalhada foi apresentada por Warren (1941), que considerou o material carbonoso composto por planos do tipo grafite numa estrutura de camadas aleatórias, obtendo equações para a forma e intensidade das linhas (hk). Este tipo de estrutura foi posteriormente denominado de “estrutura turbostrática” e as unidades organizadas existentes no material designadas por “microcristalites gráficas”. Na Figura 7 é mostrada a estrutura cristalina do grafite em comparação com a estrutura turbostrática (Figura 8).

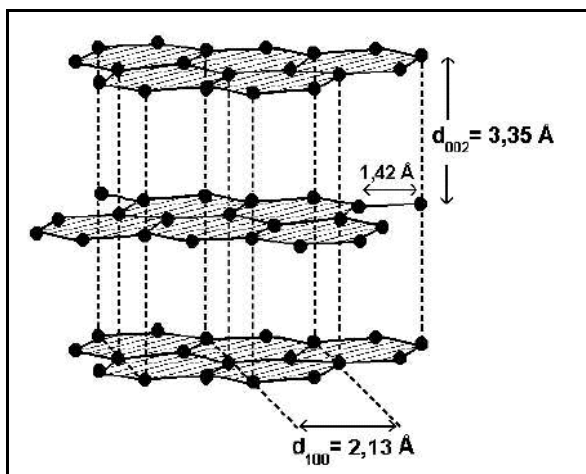


Figura 7: Estrutura cristalina do grafite (JENKINS, 1976)

A coesão entre estes microcristalites é garantida pelas ligações cruzadas que existem entre estas microestruturas. Conforme a rigidez destas ligações estes compostos podem ser classificados como grafitizáveis ou não-grafitizáveis. Os primeiros, grafitizáveis, são compostos que apresentam uma estrutura inicial turbostrática, mas que evoluem, gradativamente, para uma estrutura gráfica com apropriado tratamento térmico numa faixa de temperatura entre 1700 e 3000 C° (FRANKLIN, 1951) conforme a natureza do material inicial.

Nestes materiais as ligações cruzadas são rompidas e há uma coalescência entre os microcristalites, alcançando a estrutura do grafite. Em contrapartida, no segundo grupo de materiais, os não-grafitizáveis, estas ligações cruzadas não se rompem mesmo para altas temperaturas. Assim, os microcristalites permanecem imobilizados, não mostrando nenhum desenvolvimento homogêneo de estrutura gráfica, conforme Figura 9.

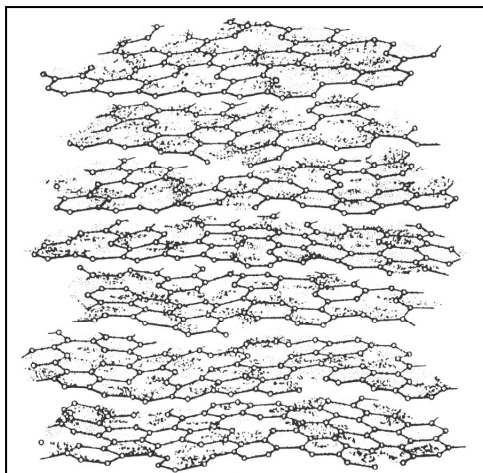
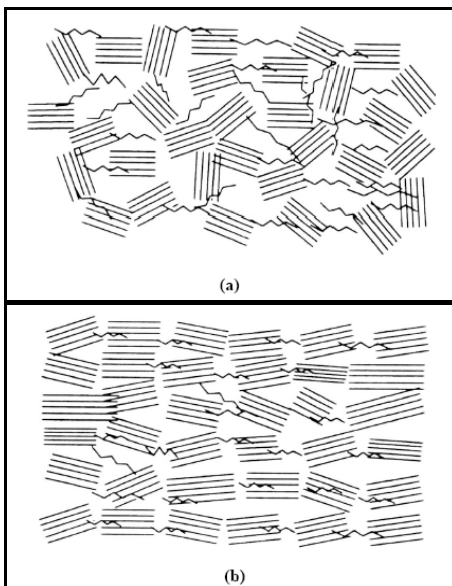


Figura 8: Estrutura Turbostrática de Warren (WARREN, 1941)



Microcristalite tipo grafite

Ligações cruzadas

Figura 9: Estrutura esquemática dos materiais carbonosos: (a) Não grafitizável: as ligações cruzadas são rígidas não permitindo a organização dos microcristalites. (b) Grafitizável: as ligações cruzadas se rompem proporcionando a coalescência dos microcristalites (FRANKLIN, 1951)

Os materiais carbonosos não-grafitizáveis apresentam maior dureza e grande porosidade, devido, em parte, a estas ligações cruzadas. Já os materiais grafitizáveis apresentam fracas ligações cruzadas e por isso os microcristalites sofrem maior alinhamento, tornando-se mais compactos, com menor porosidade e baixa dureza. Ainda, apresentam maior anisotropia de certas características físicas, como condutividade térmica e elétrica, de acordo com a direção dos planos ou perpendiculares a eles no qual a medida é feita (FREITAS, 2000). Os materiais de origem vegetal como a casca de arroz, que constitui o tema central deste trabalho, em geral dão origem a materiais carbonosos não-grafitizáveis, como consequência de sua estrutura lignocelulósica.

3.3.2 Materiais Porosos

Os materiais porosos são conhecidos como peneiras moleculares, pois as dimensões de seus poros permitem a separação de moléculas a partir de sua própria dimensão e de seu formato. Dentre os vários materiais porosos, as zeólitas e o carvão ativado são os mais conhecidos e os mais utilizados comercialmente. As propriedades dos materiais porosos estão intimamente relacionadas com suas características morfológicas e de composição química (LÁSZLÓ, 2004). Então, através do desenvolvimento de materiais porosos com novas composições e morfologias, podem-se obter novas aplicações ou o aperfeiçoamento nas aplicações atuais.

3.3.2.1 Zeólitas

As zeólitas são estruturas, como mostra a Figura 10, construídas a partir de tetraedros adjacentes de SiO_4^{-4} e AlO_4^{-5} cujo arranjo tridimensional leva a uma estrutura de canais e cavidades com geometria bem definida que envolve sistemas regulares intracristalinos de dimensões moleculares, proporcionando conseqüentemente alta área superficial e elevada porosidade. Existem cerca de 120 espécies de zeólitas, entre naturais e sintéticas, que variam conforme os teores de Al (FREITAS, 1994).

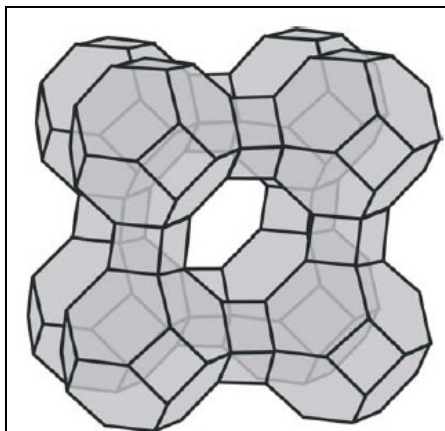


Figura 10: Estrutura da zeólita a partir de ligações tetraédricas (LESLEY & MOORE, 1992).

Dentre as várias propriedades das zeólitas destacam-se a sua capacidade de: adsorver substâncias orgânicas ou inorgânicas; atuar como trocadores catiônicos e de catalisar reações de interesse industrial; auxiliar na transformação do petróleo em gasolina e outros produtos petroquímicos, quebrando as grandes moléculas de hidrocarbonetos. Seus poros são menores do que 1nm, tornando-as de pouca utilidade em reações envolvendo grandes moléculas como as encontradas em produtos farmacêuticos. Além disso, como são constituídas de alumínio, silício e oxigênio, elas são isolantes elétricos e esta é a razão de sua pouca utilidade em aplicações que utilizam propriedades eletrônicas, óticas ou eletroópticas. Outra característica peculiar das zeólitas é que sua estrutura é extremamente regular, seus poros são de uma mesma classe de distribuição, tornando sua ação restrita a uma aplicação específica e direcionada [PATRICK, 1995].

3.3.2.2 Carvão Ativado

Carvão ativado (CA) era usado pelos egípcios por volta de 1500 a.C como um adsorvente para fins medicinais além de um agente purificante. Os antigos Hindus na Índia purificavam sua água de beber com carvão. A primeira indústria para a produção de carvão ativado teve início em 1900 para o uso no refino de açúcar (MOLINA-SABIO, 1995). Posteriormente, a maior utilidade do carvão ativado foi na I

Guerra Mundial, produzido na forma granular para ser utilizado nas máscaras de gás (PATRICK, 1995). Após a década de 50 foi desenvolvida a manufatura de carvão ativado em pó e o seu uso foi amplamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes. A Figura 11 representa de uma forma simples a adsorção de gases e produtos químicos pelo CA.

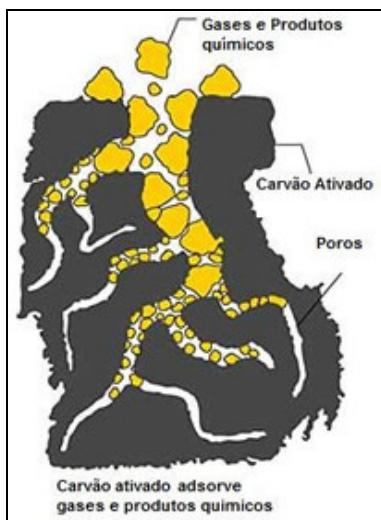


Figura 11: Representação do processo de adsorção pelo carvão ativado (ACTIVBRAS, 2010).

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade (CLAUDINO, 2000).

Praticamente todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssago, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2000).

Os carvões ativados têm grande versatilidade industrial associada a um baixo custo de produção, o que os transforma em uma opção importante e mais vantajosa para uma grande classe de aplicações se comparados com outros materiais porosos. Uma das vantagens do CA é que ele permite uma extensa distribuição na dimensão e forma dos poros. Entretanto, para determinadas aplicações isso o torna prejudicial, do ponto de vista da seletividade, o que contrasta com a quase constante dimensão dos poros das zeólitas (FREITAS, 1994).

Além disso, os carvões ativados têm uma grande quantidade de carbono, e podem apresentar uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como, grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carbonílicos, grupos pironas, grupos cromenos, etc. (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). Mais de 30% da pesquisa sobre materiais carbonosos estão voltados para o carvão ativado, tratando de temas como novos processos de desenvolvimento, compreensão do mecanismo de ativação, caracterização, novos precursores e métodos de ativação e suas aplicações.

3.3.3 Estrutura Porosa em Materiais Carbonosos

3.3.3.1 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. As propriedades adsorptivas do carvão ativado, mineral e/ou vegetal, são essencialmente atribuídas à sua elevada área superficial, alto grau de reatividade superficial, efeito de adsorção e tamanho de poros favoráveis – o que faz com que sua área interna fique acessível – amplo grau de adsorção e força mecânica (EVERETT, 1972).

Os carvões ativados mais utilizados comercialmente possuem alta área superficial específica (150 a 2500 m²/g). Esta área é composta principalmente de microporos, que têm diâmetros menores que 2nm. A partícula de CA é compreendida de uma complexa rede de poros, como pode ser observado de acordo com o modelo proposto na Figura 12.

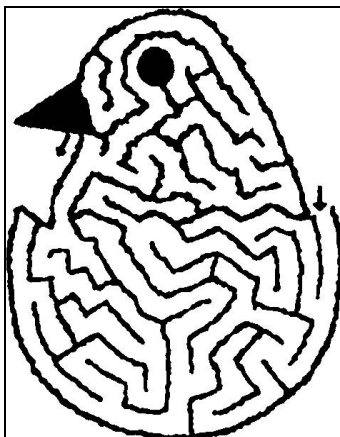


Figura 12: Imagem bi-dimensional proposta para ilustrar o funcionamento da porosidade em carbonos ativados (ROUZAUD e CLINARD, 2002).

Segundo a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a porosidade pode ser classificada segundo o diâmetro médio dos poros, como segue na Tabela 6:

Tabela 6: Classificação quanto a porosidade segundo a IUPAC

Tipo de Poro	Diâmetro médio	Principal Função
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Colaboram para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$	São notáveis para a adsorção de moléculas grandes como corantes e oferecem a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\theta_m > 50 \text{ nm}$	São convenientemente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

A fim de estudar e classificar a porosidade, várias técnicas são usadas: microscopia eletrônica de varredura, picnometria, porosimetria, espalhamento de raios-x a baixo ângulo e adsorção química, entre outras.

3.3.3.2 Adsorção

Adsorção é um processo em que moléculas ou partículas pequenas dissolvidas (adsorvato) são atraídas e posteriormente anexas a uma larga superfície (adsorvente), sendo um dos fenômenos mais utilizados para estudar sólidos porosos. As moléculas e átomos podem se ligar através de duas maneiras a superfície sólida: adsorção física e adsorção química (ATKINS, 2002).

A adsorção física também chamada de fisissorção é caracterizada pelo estado de interação entre adsorvato e a matriz adsorvente através de forças de Van der Waals. Essas forças são relativamente fracas, e não comprometem, quimicamente, os elementos envolvidos nesta ligação, sendo a adsorção física mais fácil de reverter do que a quimissorção. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver diversas camadas nas paredes do sólido (BOTTANI & TASCÓN, 2008).

Em contraste a este fenômeno tem-se a adsorção química ou quimissorção, onde uma ligação química está presente entre o adsorvato e a superfície do sólido (adsorvente) e envolve o compartilhamento de elétrons. Pela existência destas ligações a dessorção ocorre a uma temperatura maior que a adsorção física, pois implica na ruptura destas ligações, que são mais energéticas. Além do mais a adsorção química acontece em apenas uma camada de cobertura no sólido e depende de uma afinidade entre elementos para formar a ligação.

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e além de fornecer informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. Existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas pode ser agrupada em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer, Emmett e Teller e por Pierce enquadrada o tipo VI. Na Figura 13 é apresentado um esboço destes tipos de isotermas.

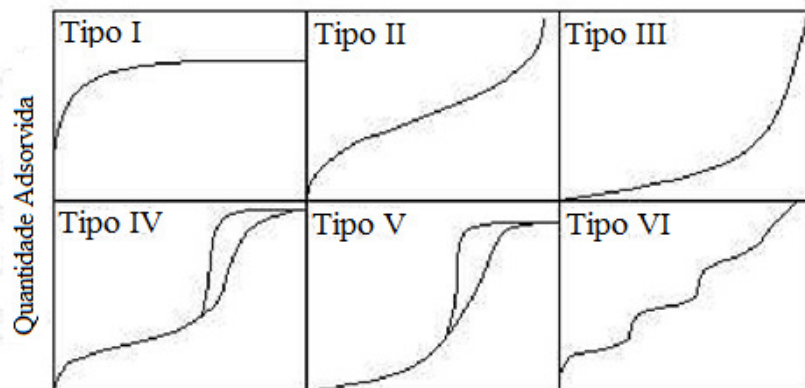


Figura 13: Isotermas de adsorção (QUANTACHROME, 2000)

A isoterma do tipo I, característica de sólidos microporosos, pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos. Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (ATKINS, 2002).

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção ou até mesmo por troca iônica, principalmente dos íons H^+ (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). Assim sendo, em um carvão pode ocorrer tanto a fisissorção, nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais.

Não existem métodos para se medir a tensão superficial do sólido diretamente. Esta pode ser determinada indiretamente pela área superficial. Por esta razão, grande área superficial é uma das principais considerações em adsorção.

3.3.3.3 Área de superfície específica

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Um dos meios mais usados para esta determinação baseia-se na teoria das multicamadas através da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorvato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio.

Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N_2 e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET, que foi criado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller. Entretanto, o nitrogênio não permite uma resposta mais confiável do que qualquer outro adsorvato, vapor água, dióxido carbono, argônio, etc. O fato de ser mais usado é pela facilidade com a qual a isoterma completa é determinada. Estas concepções são motivos de muitas discussões e debates por não haver um método padrão de determinação desta área superficial, porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes (COUTINHO et al, 2001).

3.3.3.4 Química de Superfície

Para se obter um carvão ativado com alto desempenho, além da estrutura porosa e alta área superficial, a natureza química da superfície é outro fator importante que influencia na capacidade de adsorção. Os principais átomos presentes são o oxigênio, nitrogênio, fósforo e hidrogênio. Eles são responsáveis pela presença de diversos grupos funcionais que garantem um caráter ácido-base na superfície (MARSH, 2006).

Os grupos de oxigênio são os mais estudados e os que mais influenciam nas características adsorptivas e lhes conferem maior poder de trocas iônicas, estes grupos podem estar nas mais variadas formas como: ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos lactonas, cetonas, fenóis, quinonas, aldeídos, éteres, entre outros como ilustrado na Figura 14 (BOTTANI & TASCÓN, 2008).

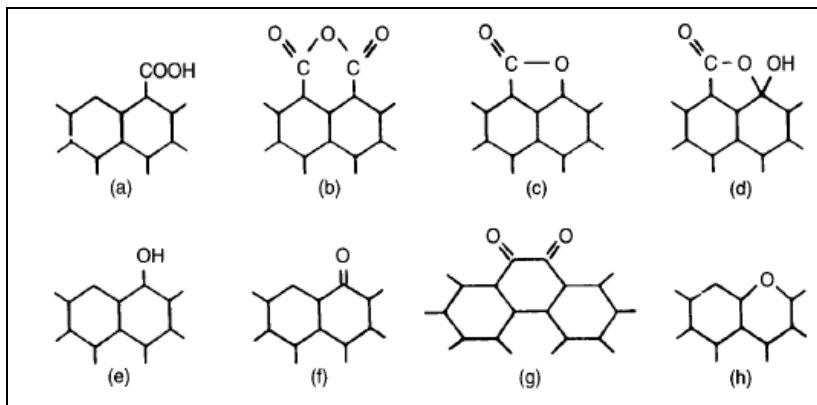


Figura 14: Possíveis funções orgânicas presentes na matriz carbonosa, (a) ácidos carboxílicos, (b) anidridos carboxílicos, (c) lactonas, (d) lactol, (e) grupos fenóis, (f) grupos carbonílicos, (g) quinonas, (h) grupos éteres (BOTTANI & TASCÓN, 2008).

Para a avaliação da superfície do carvão ativo algumas técnicas de caracterização podem ser utilizadas, como titulação potenciométrica, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman, por exemplo.

3.4 Métodos de Ativação

O processo de ativação tem como principal objetivo desobstruir os interstícios da matriz carbonosa que foram parcialmente ocupados por resíduos de substâncias betuminosas, alcatrões, creosotos, naftas, entre outros e produzir microporos e uma estrutura com grande área superficial (DIAZ-TERÁN *et al.*, 2003). Este processo pode ocorrer através de duas maneiras: ativação física ou química.

3.4.1 Ativação física

A gaseificação, como pode também ser chamada, é um processo pelo qual o material carbonoso passa por um tratamento térmico a altas temperaturas (800 – 1000°C), sob fluxo de um gás oxidante que pode ser dióxido de carbono ou vapor d'água ou ambos agregados (MARSH, 2006).

Durante o processo de carbonização (pirólise), etapa intermediária do processo com temperaturas por volta de 400°C, muitos elementos são removidos, como componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), gerando uma massa de carbono fixo e uma estrutura primária que favorece a ativação. Em termos simples, a ativação térmica (física) é um processo de gaseificação seletivo (retirada) de átomos de carbono individual (MARSH, 2006).

3.4.2 Ativação Química

O precursor na ativação química é impregnado com um agente ativador, por exemplo, H₃PO₄ (ácido fosfórico), H₂SO₄ (ácido sulfúrico), ZnCl₂ (cloreto de zinco), NaOH (hidróxido de sódio), KOH (hidróxido de potássio), entre outros, antes ou após a pirólise. Uma importante característica destes agentes é capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros.

Podem-se destacar na ativação química algumas vantagens significativas:

- Menor temperatura de pirólise;
- Ter maior rendimento que a ativação física;
- O processamento ocorre geralmente em apenas uma etapa;
- Obtenção de uma maior área superficial;
- O desenvolvimento e controle na dimensão dos poros.

A corrosividade do processo e a necessidade de uma etapa a mais para a lavagem e remoção dos agentes são desvantagens citadas por diversos autores (LILLO-RÓDENAS et al., 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material Precursor

Para a obtenção do carvão ativado a ser obtido neste trabalho foram utilizadas amostras de cinza da casca do arroz (CCA), fornecida pela Empresa Coperja (www.coperja.com.br) localizada na cidade de Jacinto Machado, a 250 km ao sul da capital Florianópolis - Santa Catarina. O processamento químico da CCA, isto é a lixívia alcalina foi realizado na unidade de demonstração localizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, conforme Figura 15.

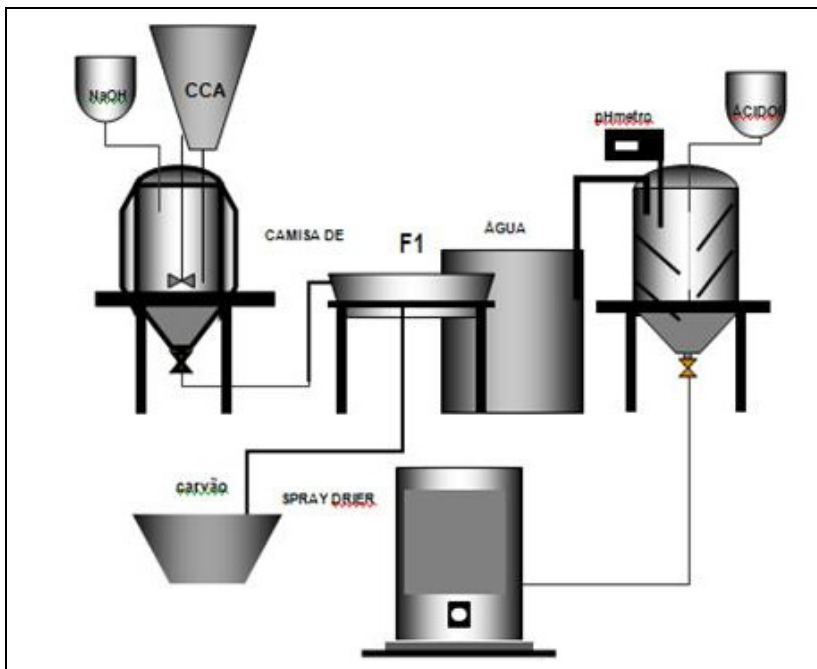


Figura 15: Unidade de demonstração do processamento da CCA para obtenção de sílica amorfa.

Da lixívia alcalina da CCA, resulta o silicato de sódio e o subproduto carvão impregnado com silicato de sódio. O silicato de sódio sofre um processo de geleificação com ácido sulfúrico para obtenção da sílica amorfa, Figura 16 - (a), e o carvão, Figura 16 - (b) deve ser processado para a produção do carvão ativo, objetivo para este trabalho de pesquisa.



(a)



(b)

Figura 16: Geleificação do silicato de sódio com ácido sulfúrico para obtenção da sílica amorfa e carvão.

Resumidamente, após o beneficiamento do arroz tem-se como resíduo da primeira etapa a casca do arroz. Esta passou por um processo de combustão direta para a geração de energia na indústria arrozeira local e assim obteve-se um novo resíduo, a cinza da casca do arroz. A CCA gerada em grandes quantidades, como já descrito na Seção 3.2.3, é um resíduo nobre devido a sua rica composição em sílica. Esta cinza da casca do arroz foi submetida a um processo de extração da sílica presente através de um processo químico, utilizando NaOH, que permite obter diferentes silicatos de sódio que serão a matéria prima não só para obtenção da sílica amorfa nas condições de gel ou de pó como também na obtenção de polímeros biodegradáveis. Este processamento permite processar a CCA sem a geração de qualquer resíduo, uma vez que os produtos gerados podem ser facilmente comercializados:

- Sílica amorfa;
- Solução aquosa de sulfato de sódio;
- Carvão ativo

4.2. Preparação das amostras

4.2.1 Preparação do precursor

A qualidade de um carvão ativado está diretamente ligada à sua composição dada pelo teor de cinzas residual e pela pureza mineralógica, sendo que o melhoramento destes aspectos é factível em laboratório com o emprego de técnicas bastante simples e fundamentais para a posterior ativação da amostra. As etapas do processamento mecânico realizadas na amostra de cinza da casca do arroz estão descritas nos itens subseqüentes.

O pH da amostra foi medido e constatou-se uma alta basicidade, em torno de 12, certamente devido às lavagens alcalinas a que foi submetida. O elevado pH é devido à impregnação por silicato de sódio residual, resultante da lixívia alcalina. Lavagens foram realizadas com água quente (75°C) na proporção 4:1 (água quente: CCA) até atingir o pH neutro com posterior secagem em estufa a 110°C.

A cinza da casca do arroz foi submetida a testes de peneiramento em diferentes granulometrias em malha ABNT n°: 60 mesh (250µm), 100 mesh (105µm), 200 mesh (74µm) e 325 mesh (44µm). Um detalhe a ser destacado é que através da peneira em malha 100 mesh obtiveram-se duas frações de amostras (parte retida e a passante) e ambas foram utilizadas em futuros ensaios e análises. Espera-se obter com este processamento mecânico a redução de impurezas, sílica livre (quartzo), carbonatos e outros minerais inertes indesejáveis que possam estar presente na cinza, além de uniformizar levemente as partículas da amostra. Assim, deseja-se obter uma cinza de casca de arroz com baixo teor de carbono: de acordo com Maeda *et al.* (2001), são consideradas com baixo teor de carbono aquelas cinzas cujo carbono residual, determinado pelo ensaio de perda ao fogo, seja inferior a 3%.

Todos os procedimentos descritos acima foram realizados no LABMAC-EQA/ UFSC, em Florianópolis (SC). Para as amostras originais e classificadas de acordo com o peneiramento realizado em diferentes malhas, foi designado um código para melhor interpretação (Tabela 6).

Tabela 7: Codificação da amostra original e das peneiradas.

Amostra de CCA	Testes de peneira
CCAOOrig	-
CCA60	60 mesh
CCA100R	100 mesh
CCA100P	100 mesh
CCA200	200 mesh
CCA325	325 mesh

Legenda: CCAOrig = não foi feito qualquer procedimento
 CCA60 = amostra que passou na peneira de 60mesh
 CCA100R = amostra que ficou retido na peneira de 100mesh
 CCA100P = amostra que passou na peneira de 100mesh
 CCA200 = amostra que passou na peneira de 200mesh
 CCA325 = amostra que passou na peneira de 325mesh

4.2.2 Preparação das amostras ativadas

A ativação química com agente oxidante ácido fosfórico (H_3PO_4) foram os eleitos para a confecção de um carvão ativado proveniente da cinza da casca do arroz. Diversos trabalhos na literatura relatam diferentes condições no processamento, como a proporção ideal entre cinza: H_3PO_4 , temperatura de ativação e tempo de impregnação (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 2004; GIRGIS & ISHAK, 1998; GUO & ROCKSTRAW, 2005). As duas variáveis do processo de ativação foram a temperatura de ativação e a proporção de ácido, ou seja, para cada concentração pré determinada de ácido fosfórico as amostras foram ativadas em três temperaturas diferentes e os demais parâmetros permaneceram fixos.

Os detalhes do processo de ativação, das condições operacionais e da razão precursor:agente oxidante utilizados na produção das amostras de CA foram definidos, a partir das condições de otimização encontradas na literatura (BAQUERO *et al.*, 2002; PUZIY *et al.*, 2002; HAYASHI *et al.*, 2000; YALCIN, 2000) objetivando uma possível adaptação deste processo a nível industrial.

Para facilitar o entendimento na Tabela 7, as amostras de cinza da casca do arroz foram codificadas de acordo com a temperatura e a proporção em massa utilizada, totalizando 12 ensaios.

Tabela 8: Codificação das amostras de acordo com a temperatura e proporção de massa/ácido.

Amostra de CCA	Processo de Ativação Química com H_3PO_4	
	Temperatura	Concentração (CCA/ H_3PO_4)
CCA1	80	1:2
CCA2	120	1:2
CCA3	180	1:2
CCA4	80	1:4
CCA5	120	1:4
CCA6	180	1:4
CCA7	80	1:8
CCA8	120	1:8
CCA9	180	1:8
CCA10	80	1:12
CCA11	120	1:12
CCA12	180	1:12

Para a preparação das amostras, 10g de cinza da casca do arroz foram usadas para cada ativação juntamente com 20g do agente oxidante H_3PO_4 (proporção em massa 1:2). As demais amostras foram preparadas seguindo a mesma lógica, garantindo a mesma razão de massa anteriormente mencionada entre a CCA e o ácido fosfórico. Para isso, o H_3PO_4 foi dissolvido em 150 mL de água destilada e a solução foi colocada em contato com a cinza da casca do arroz. A mistura ficou em contato durante 2 horas sob aquecimento a temperatura de 60°C para a incorporação do ativador na matriz carbonácea e depois levada ao rotaevaporador com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura desejada (80°C, 120° e 180°C) por 2 horas.

O material resultante do rotaevaporador ainda não pode ser considerado carvão ativado. A seguir, ele foi sujeito a um processo de lixiviação, que consiste em colocar a amostra em água destilada a 80°C num agitador por cerca de 1 hora. Decorrido este tempo, o material foi filtrado em papel quantitativo (diâmetro 50 mm) sendo irrigado continuamente com aproximadamente 500 mL de água destilada aquecida até a neutralização do pH da água de lavagem. Neste momento é que os subprodutos da ativação (carbonatos, silicatos, fosfatos, etc.),

que são solúveis em água, são retirados da matriz carbonosa, deixando expostos os poros que são a característica do CA. Após este processo de lixiviação, o material, pode ser considerado um carvão ativado. Podedeu-se à secagem em estufa a 60° C por 24 h.

4.3 Métodos de caracterização

Neste segmento são relatadas todas as técnicas analíticas empregadas na caracterização da cinza da casca de arroz original e peneirada em diferentes granulometrias bem como das amostras ativadas em diferentes condições.

Os testes de peneiramento, teor de cinzas, fluorescência de raios-X e difração de raios-X foram os primeiros testes a serem realizados, visto que bons resultados nestes ensaios eram fatores determinantes para a escolha da melhor porção a fim de desenvolver posteriormente um processo de ativação do material com alta eficiência. Interessante destacar que o resultado da análise do número de iodo e teores de cinza foram indispensáveis para a obtenção dos melhores resultados de ativação e realização dos demais testes de caracterização. A escolha foi baseada no maior número de iodo e menor teor de cinzas residual obtido após ativação química.

4.3.1 Determinação do Teor de Cinza e Umidade

O teor de carbono residual das amostras originais, peneiradas e tratadas quimicamente foi mensurado através do ensaio de determinação direta de perda ao fogo (NBR NM 18/2003). Em um cadinho de porcelana, uma amostra de (1,0000g ± 0,010)g foi calcinado a 1000°C em um forno mufla durante 50 minutos. Após resfriamento em dessecador, o resíduo pesado foi calculado e reportado como um percentual de redução de massa segundo:

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{\text{Peso do resíduo restante (g)}}{\text{Peso material de origem (g)}} \times 100 \quad (1)$$

A análise do teor de umidade foi elaborada em triplicata. Em pesa filtros previamente secos e tarados foram colocados 1g do material, que foram aquecidos a 105°C por 4 horas. Após este tempo pesou-se novamente e repetiu-se esse procedimento até não observar variação das massas obtidas após secagem ao forno.

4.3.2 Fluorescência de RaiosX

A Fluorescência de RaiosX (FRX) é uma técnica analítica bem estabelecida para estimar a composição química de diversos materiais sólidos e líquidos (SKOOG, 2002).

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos de traços até a totalidade (WELTJE & TJALLINGII, 2008).

É uma das mais importantes ferramentas para a análise química, pois é capaz de identificar praticamente todos os elementos químicos (de $Z=4$ – Berílio, a $Z=92$ – Urânio) e além de poder ser aplicada em diversos tipos de amostras, dispensa a necessidade de um tratamento exaustivo para a preparação das matrizes e, ainda, oferecendo a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, a técnica não informa como o elemento está combinado nem em que fase se encontra.

A técnica baseia-se na emissão de raiosX que são absorvidos pelos átomos que, por sua vez, ficam momentaneamente excitados. Após esse processo, que é praticamente instantâneo, os átomos liberam a energia recebida, voltando ao seu estado fundamental e emitindo fluorescência, que é proporcionada pela ocupação da vacância eletrônica por um elétron de uma camada superior (Figura 17).

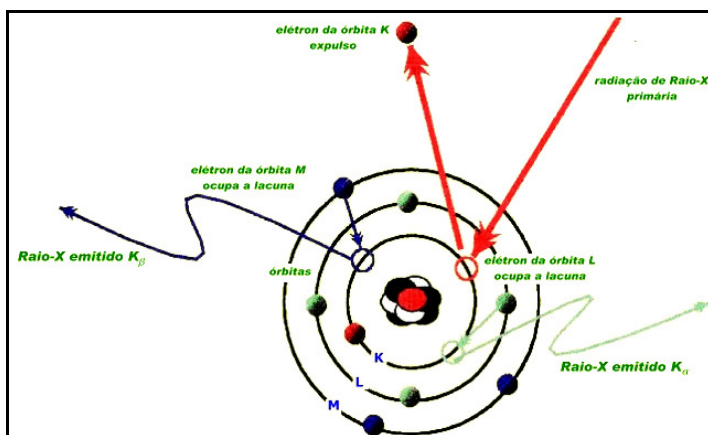


Figura 17: Fluorescência a nível atômico

Os raiosX emitidos pelos átomos possuem um brilho característico para cada elemento e a intensidade dessa fluorescência é proporcional à concentração do elemento na amostra (SKOOG, 2002).

Os ensaios de Fluorescência de RaiosX foram realizados em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba-PR, com as amostras no formato de pastilhas fundidas.

4.3.3 Difração de Raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de RaiosX (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizados na determinação de fases mineralógicas presentes. Em materiais carbonáceos oriundos de casca do arroz, especificamente, grande parte da cristalinidade é atribuída à presença dos diferentes graus de poliformismo da sílica.

Ao incidir um feixe de raiosX em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raiosX pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade, como mostra a Figura 18.

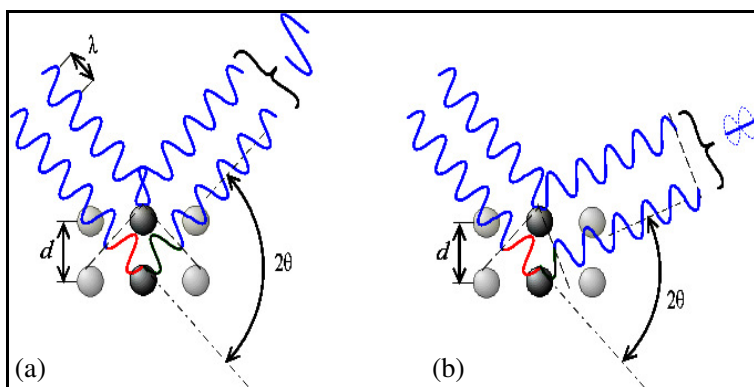


Figura 18: Espalhamento de raios x (a) construtivo e (b) destrutivo.

A lei de Bragg permite estudar a direção das difrações de raios-x quando a incidência dos fótons na superfície da estrutura cristalina produz interferências construtivas. Para isso, dois feixes de raiosX, paralelos entre si, devem incidir sobre dois planos também paralelos, separados por uma distância $2d\sin\theta$ e a diferença do caminho percorrido deve ser um número inteiro de comprimento de onda da radiação λ (Figura 19).

Matematicamente, a Lei de Bragg é representada por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Em que: n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda dos raiosX, d é a distância interplanar do cristal e θ é o ângulo de difração (ALBERS *et al.*, 2002).

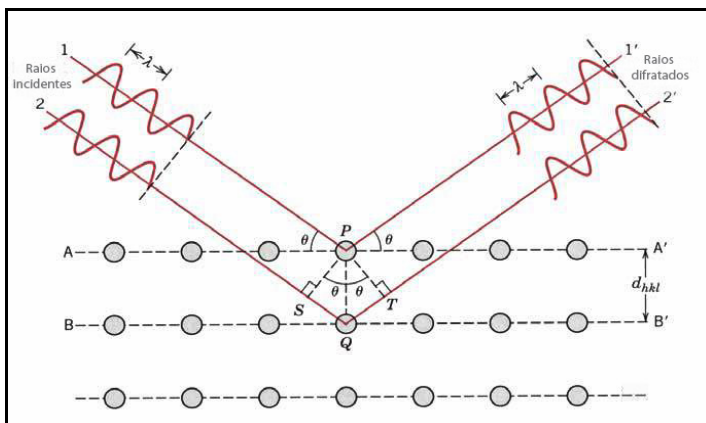


Figura 19: Difração de raios-X em estrutura cristalina

Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em padrões internos, padrões externos, largura do pico, etc., mas nas amostras em pó o resultado apresenta um conjunto de reflexões nos quais parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicos para cada substância cristalina. Essa propriedade permite identificar uma substância, comparando o difratograma com o de outra substância conhecida (difratograma padrão) (OUHADIA & YONGB, 2003).

Características como a rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raiosX uma técnica versátil na caracterização de

outros diversos materiais, limitando-se apenas quanto a materiais pouco ou não-cristalinos (ALBERS *et al.*, 2002).

As medidas de DRX das amostras não tratadas e os melhores resultados da ativação química foram realizadas utilizando difratômetro Philips PW 1830, com radiação incidente $K\alpha$, potência de 40 W e corrente de 30 mA, disponível no LAMIR (UFPR), em Curitiba - PR. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, sem nenhum tipo de preparação prévia, no intervalo de medida de 2θ entre 3 e 70°.

4.3.4 Determinação do Número de iodo

O método baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado e foi realizado de acordo com a norma ABNT 12073.

4.3.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A radiação infravermelha (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre a faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , região onde aparecem as bandas mais características dos compostos químicos orgânicos.

As moléculas orgânicas absorvem a radiação no infravermelho em frequências inferiores a 100 cm^{-1} , convertendo-a em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado, e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas separadas. A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} faz com que as moléculas orgânicas convertam-na em energia de vibração molecular. O processo de absorção também é quantizado, mas o espectro de vibração das moléculas é constituído de uma série de bandas.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A) (também chamada absorvância) e as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares.

Nos resultados da espectrometria no infravermelho, mesmo uma molécula simples pode ter como resultado um espectro bastante complexo. Dá-se, então, a importância da correlação pico a pico entre espectros de uma substância desconhecida e de uma substância padrão.

O espectro de infravermelho é característico da molécula como um todo. Porém, certos grupos de átomos dão origem a bandas que

ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características que permite ao usuário da técnica a obtenção de informações referentes à estrutura da molécula através do exame do espectro e da consulta a tabelas.

Os espectrofotômetros de infravermelho, durante muitos anos, utilizaram um feixe de luz infravermelha através da amostra, tendo a radiação varrida por dispersão na rede de difração. O resultado era obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção eram detectadas e lançadas em gráficos das frequências contra as intensidades.

Nos últimos anos a espectrometria com transformadas de Fourier (FT-IR) se desenvolveu e apresenta várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão, tais como: uma maior rapidez na análise, apresentar dados com conversão digital, dispensar o uso de monocromador e a facilidade na manipulação dos resultados, Figura 20.

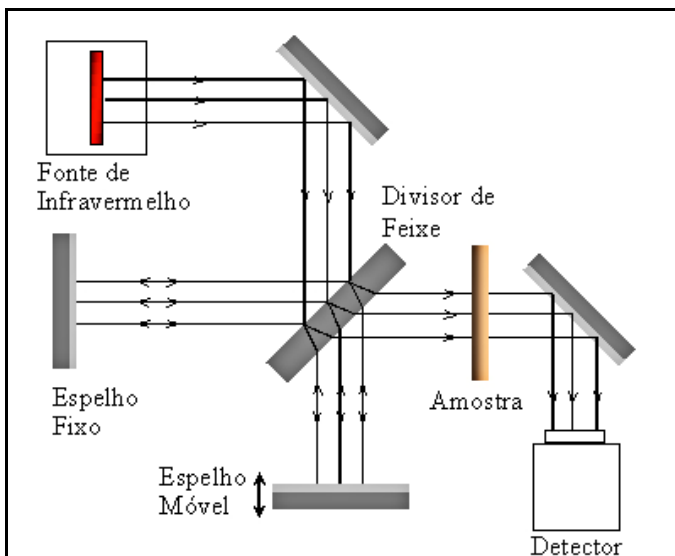


Figura 20: Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier

Com esse instrumento, a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada por dois feixes, um deles permanece fixo e o outro é móvel. A transformação de Fourier em

posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Dessa forma, a análise poder ser utilizada para investigar quais são os grupos funcionais presentes na superfície do carvão poroso e do material original. Ambas as amostras foram misturadas com o brometo de potássio (KBr), permitindo assim a formação de pastilhas que foram submetidas às análises, sendo essas pastilhas de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As amostras foram varridas num amplo espectro de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier do Laboratório de Materiais da UNESC, Criciúma, SC.

4.3.6 Área de Superfície Específica

A medida deste parâmetro está fundamentada no método BET, esta técnica é utilizada para determinar a área superficial específica e é baseada na adsorção gasosa, sendo o gás nitrogênio adsorvido por uma amostra sólida. O equipamento usado foi o Quantachrome, modelo Quantasorb, cujo diagrama esquemático está apresentado na Figura 21. A amostra é macerada, acondicionada em um tubo de vidro em forma de “U”, permanecendo em um processo de purga a 200 °C por 3 h com um fluxo de N_2 constante. O processo de adsorção e dessorção, a ser descrito, é realizado com misturas gasosas contendo 10, 20 e 30% de nitrogênio balanceado em hélio.

Superando esta etapa, o tubo é mergulhado em recipiente criogênico contendo N_2 líquido a 77 K, e nesta temperatura o N_2 da mistura gasosa é adsorvido pela amostra. Depois da adsorção o tubo de vidro é retirado do banho criogênico e aquecido com um jato de ar quente, provocando a dessorção do N_2 da amostra. Devido aos processos de adsorção/dessorção, a mistura que passa pela amostra possui concentração de N_2 diferente daquela presente na mistura de referência, o que é detectado pelo equipamento a partir das diferentes condutividades térmicas das duas misturas (QUANTACHROME CORPORATION, 1991). Esta diferença é comparada com um volume calibrado de N_2 fornecido ao equipamento com o uso de uma seringa e a partir de uma proporção direta obtém-se quanto em volume ficou adsorvido na amostra.

A curva que relaciona a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio e a pressão do gás a uma temperatura constante é chamada isoterma de adsorção. Para essa análise é utilizada a isoterma do tipo BET (Equação 3) (BRUNAUER, 1938). O método Brunauer, Emmet e

Teller segue os mesmos postulados teóricos de Langmuir (teoria das monocamadas) (ISRAELACHVILI, 1991), extrapolando para um sistema de multicamadas. A localização de uma molécula adsorvida torna-se um novo sítio de adsorção, formando a segunda camada, que por sua vez, servirá de sítio para a terceira camada, e assim sucessivamente, sem, no entanto, considerar interações laterais ou a possibilidade de ocupação nos interstícios da camada anterior.

A equação BET pode ser escrita como mostra a equação abaixo:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_o} \quad (3)$$

onde

P = Pressão de equilíbrio.

P_o = Pressão de vapor de saturação do adsorvato.

V_m = Quantidade de gás necessário para cobertura de uma monocamada.

V = Volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente à pressão relativa P/P_o .

C = Constante que depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato e da temperatura absoluta.

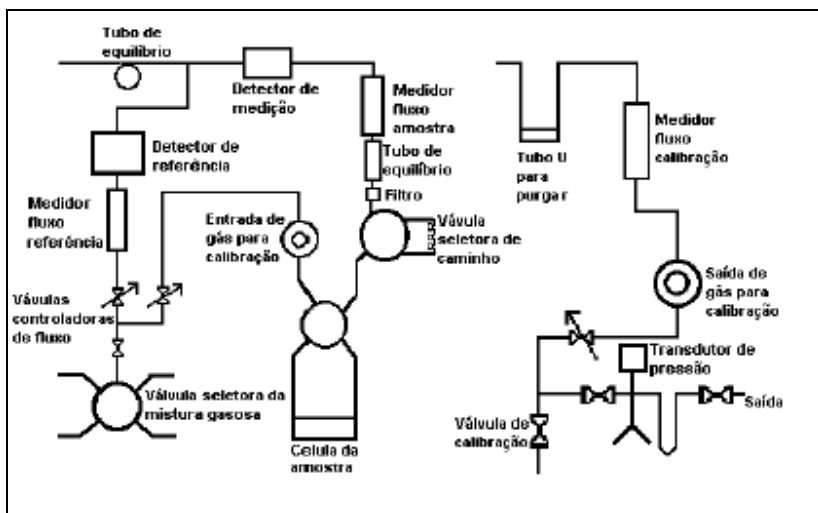


Figura 21: Esquema de funcionamento do equipamento Quantasorb (QUANTACHROME CORPORATION, 1991)

Um gráfico pode ser obtido através da equação 4 a partir das medidas realizadas sob as três concentrações diferentes de N₂ balanceadas em He,

$$\frac{P}{V(P_o - P)} \times \frac{P}{P_o} \quad (4)$$

E este gráfico deverá resultar em numa reta com intersecção $\frac{I}{V_m c}$ e $\frac{(c - I)}{V_m c}$ como inclinação.

Utilizou-se a equação 3 para determinar o volume da monocamada do adsorvente, para em seguida determinar a área BET.

$$S_{BET} = \frac{(m_m N_A A)}{MM} \quad (5)$$

onde,

m_m = é a massa de moléculas em uma monocamada completa.

N_A = é o número de avogrado.

A = é a área da superfície ocupada por uma molécula de nitrogênio.

MM = representa a massa molecular do nitrogênio.

Estas análises foram executadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC, Florianópolis – SC.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a observação e caracterização de diversos materiais (orgânicos e inorgânicos) sólidos em escala micrométrica (μm) e nanométrica (nm). O microscópio de varredura eletrônica é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais como metais, polímeros, vidros, cerâmicas e carvões ativados, sendo utilizado também para fazer a análise química elementar da amostra em observação quando o aparelho possui uma microsonda acoplada. Nas análises de MEV a superfície a ser observada é irradiada por um feixe fino de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como: elétrons secundários (ES), elétrons

retroespalhados (ERE), raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de superfície. Os sinais dos ES fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais dos ERE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os sinais de raios-X são característicos para cada elemento e propiciam informações qualitativas e quantitativas da composição elementar da amostra analisada - essa técnica é chamada espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) e quantifica elementos com número atômico (Z) maior que 11 e com fração mássica superior a 0,1% (GOLDSTEIN *et al.*, 2007).

Para analisar a superfície das amostras de cinza da casca do arroz, que são espécimes não condutores, foi necessário o recobrimento de cada amostra por uma película micrométrica de material condutor, nesse caso, o material condutor foi o metal ouro. As imagens das superfícies da CCAOrig e da amostra ativada foram geradas com ampliações de 250 a 1000 vezes e com energia de 5 e 15 kV.

Também foi empregada a microsonda EDAX-EDS com 20 KeV para verificar a composição elementar pontual de determinadas regiões de interesse, segundo a técnica Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectrometry).

Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV com sonda de EDX da marca Thermo, modelo 6733A-1NES-SN acoplada, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, Florianópolis, SC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos. Para tanto, a primeira parte tratará das amostras de cinza original e das amostras tratadas mecanicamente, e por último as amostras ativadas. Deste modo, o processo evolutivo da cinza até se transformar em um carvão ativo poderá ser elucidado através das técnicas de caracterização utilizadas e um elo comparativo poderá ser estabelecido.

5.1 Cinza da casca do Arroz: amostra original e precursores

A amostra de cinza da casca de arroz original e as amostras peneiradas em diferentes tamanhos de partículas foram inicialmente submetidas a uma série de análises de caracterização para avaliar suas principais propriedades. Desta forma neste subcapítulo serão apresentados os resultados de ensaios de caracterização química, mineralógica e tecnológica das amostras para estudo de suas transformações mediante os tratamentos propostos. Todo o montante da cinza de casca de arroz recebido foi previamente lavado com água quente até pH neutro como já descrito anteriormente e então iniciou-se a sua caracterização. Esta lavagem teve como objetivo eliminar o silicato de sódio presente e possíveis impurezas grosseiras presentes.

5.1.1 Análise do Teor de Cinza e Umidade

Obtiveram-se os valores de teor de cinza e umidade para as cinzas, que estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades da cinza da CCAOrig sem tratamento.

Material	Teor de cinza (%)	Teor de umidade (%)
CCAOrig	16,8 ± 0,4	11,0
CCA60	11,4 ± 0,3	10,5
CCA100R	9,6 ± 0,3	11,0
CCA100P	15,3 ± 0,4	10,9
CCA200	17, 5 ± 0,2	11,0
CCA325	19,2 ± 0,5	11,0

Esta análise mostrou um alto teor de cinza residual presente nas amostras. Isso é um fator negativo para a produção de carvão ativado, visto que a matéria mineral causa um efeito desfavorável sobre o processo de adsorção, absorvendo, preferencialmente, água, devido ao caráter hidrofílico.

O peneiramento a seco realizado teve o intuito de identificar em que tamanho de partícula a cinza residual e a sílica livre estavam localizadas. Notou-se um acréscimo no teor de cinzas no sentido em que a malha de peneiramento se reduz, indicando que a cinza residual e sílica encontravam-se nas partículas menores. O precursor obteve 90% de sua massa concentrada entre as peneiras de mesh 100 e 200, então foram descartados os estudos com a malha de 60, e resolveu-se fracionar a malha de mesh 100 em duas porções: amostra que ficou retida e a amostra passante, a fim de se obter com mais clareza a localização destas partículas.

Agora, é conveniente destacar a limitação do uso único de testes de teor de cinza como análise de caracterização e salientar a importância da utilização de outras técnicas para a escolha da melhor porção de cinza a ser usada para a ativação. Portanto, uma análise química poderá esclarecer sobre a localização de sílica, teor de matéria orgânica e teor de minerais indesejáveis.

5.1.2 Análise Química por Fluorescência de Raios –X

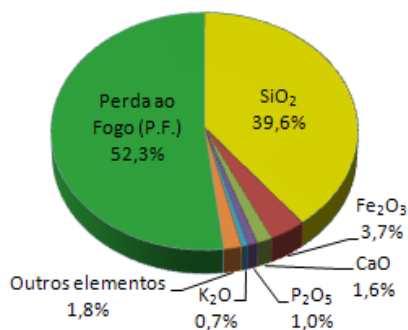
Como citado na metodologia experimental, as análises químicas foram feitas a partir da técnica de Fluorescência de Raios-X. O resultado para as cinzas da casca de arroz está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Análise Química das cinzas da casca de arroz (precursores).

AMOSTRA	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SO ₃	Na ₂ O	MgO	Outros	P.F.
CCAOrig	39,6	3,7	1,6	1,0	0,7	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2	52,30
CCA100R	15,2	4,6	1,2	0,6	0,4	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	76,90
CCA100P	53,7	2,7	1,7	1,0	0,9	0,7	0,2	0,1	0,1	<0,1	38,88
CCA200	57,7	4,7	1,6	1,0	1,0	0,6	0,2	0,1	<0,1	<0,1	33,08
CCA325	62,7	4,8	1,6	1,0	0,9	0,6	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	28,11

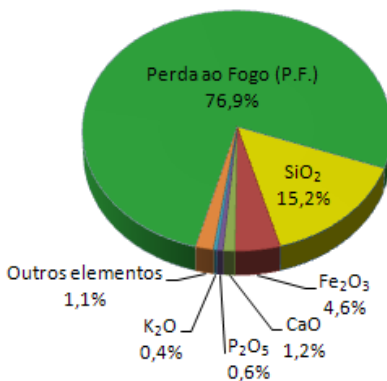
Este resultado é de extrema importância para o início dos estudos e viabilização de um processo de geração do carvão ativado proveniente do arroz. A CCA possui diversas impurezas que podem afetar a matriz carbonosa e causar uma deficiência no processo. Desta forma, FR-X foi aplicado às cinzas para uma comparação das suas composições qualitativas e quantitativas conforme testes de peneiramento. Este estudo comparativo encontra-se nas Figuras 22 - (a), (b), (c), (d) e (e) a seguir:

CCAOriG



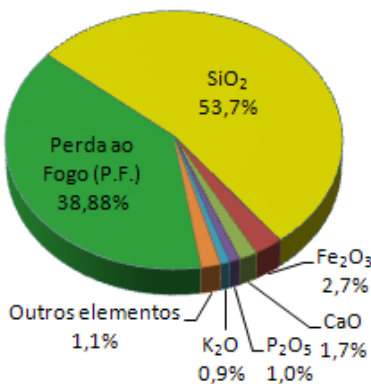
(a)

CCA100R



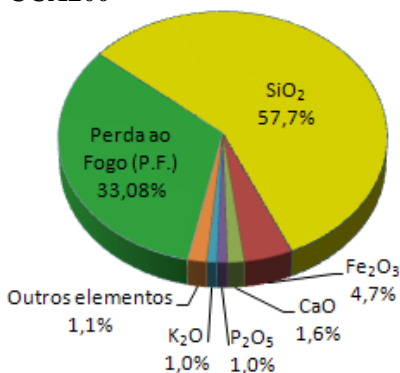
(b)

CCA100P



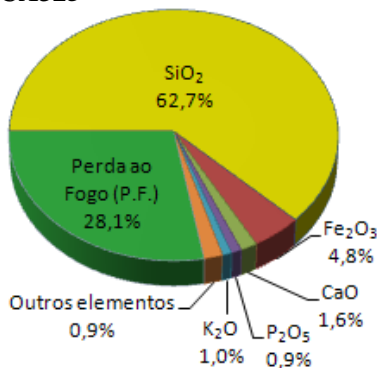
(c)

CCA200



(d)

CCA325



(e)

Figura 22: Análise química (a) CCAOrig, (b) CCA100R, (c) CCA100P, (d) CCA200, (e) CCA325.

O valor considerável de Fe_2O_3 na composição em todas as cinzas pode ser atribuído a fato de o solo brasileiro ser rico em ferro coerente com os estudos de Silva *et al* (2008), no entanto este teor de ferro faz parte das cinzas residuais que incorporam a estrutura do material de estudo e este pode afetar a estrutura interna prejudicando a posterior ativação.

Outro fator importante a observar é o teor de potássio na composição, que em quantidades mínimas pode se alojar nas cavidades da estrutura do SiO_2 . A presença de K^+ na casca de arroz também faz acelerar a fusão de partículas e a cristalização de SiO_2 amorfa para cristobalita (SiO_2 cristalina) quando submetidas a um tratamento térmico, resultando em redução do valor da área superficial do carvão ativado (REAL, 1996).

De acordo com o que consta na Tabela 10 e ilustrado na Figura 22, os teores de sílica encontram-se nas partículas menores, observando valores crescentes de SiO_2 nas malhas de mesh CCA100P, CCA200 e CCA325 respectivamente. Em contrapartida, os valores de perda ao fogo decrescentes, confirmam um elevado teor de quartzo livre e baixa matéria orgânica nestas amostras.

A amostra de cinza CCA100R apresentou os melhores resultados em comparação aos outros precursores. O alto valor de perda ao fogo é um indício do elevado teor de carbono presente na matriz carbonosa, e a

redução da sílica presente confirma a eficiência do peneiramento a que as amostras foram submetidas.

A hipótese do alto teor de óxido de silício pode ser elucidada pelo processo de lixívia alcalina que a cinza foi submetida. A sílica amorfa solúvel foi praticamente toda extraída, restando uma sílica cristalina, como veremos à frente na análise pela Difração de Raios-X.

5.1.3 Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

Análise mineralógica da cinza da casca de arroz original, feita por difração de raios-X, encontra-se apresentada na Figura 23.

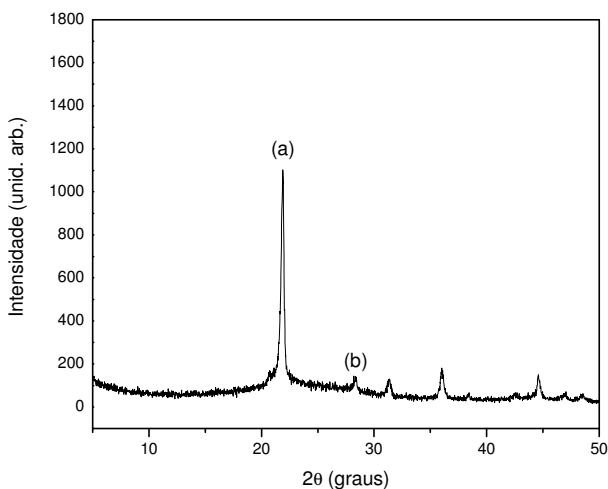


Figura 23: Difratoograma da cinza da casca de arroz original (CCAOrig) – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)

O difratograma acima comprova a existência de uma composição mineralógica composta pelas fases: Quartzo e Cristobalita. A presença de uma região alargada em torno de $2\theta = 23^\circ$ corresponde a fração amorfa da cinza da casca de arroz - SiO_2 amorfo (DELLA *et al.*, 2001; LANNING, 1963).

A difração de raios-X da CCA bruta indica a presença de cristobalita que pode ser originada pelo resfriamento natural do material. Possivelmente, se o material sofresse um resfriamento brusco, não

haveria tempo para a cristalização da sílica e o material resultante seria amorfo. Outra hipótese é o fato de que o tempo de carbonização da casca de arroz feito a altas temperaturas em torno de 1200°C foi curto, de forma que não houve tempo suficiente para a queima total, restando uma fração de sílica livre (quartzo) não queimada.

Pode-se assim concluir que a sílica contida nas amostras naturais, e também nos precursores obtidos a 1200 °C, possui frações cristalinas e amorfas, o que está de acordo com resultados anteriores que situam a temperatura de cristalização da sílica contida na casca de arroz em torno de 980 °C (HARIMA, 1997; RAMBO *et al.*, 1999).

Nos difratogramas a seguir das amostras CCA100R, CCA100P, CCA200 e CCA325, ilustrados nas Figuras 23 – 27, respectivamente, pode-se observar a redução do pico de cristobalita quando comparado a amostra original e aos outros precursores, comprovando que a fração de sílica cristalina da amostra CCA100R está presente em menor proporção como já observado em análises anteriores.

As cinzas da casca de arroz contêm outros compostos inorgânicos além do SiO₂, tais como K₂O, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, porém em quantidades muito menores (SUN & GONG, 2001; KRISHNARAO *et al.*, 2001), sendo imperceptíveis nos espectros de DRX aqui apresentados.

A partir deste ponto adotou-se como material de partida para a ativação química da cinza da casca do arroz a amostra CCA100R, que correspondem aos melhores resultados além de reter cerca de 85% do total em massa peneirada, gerando pouco material residual.

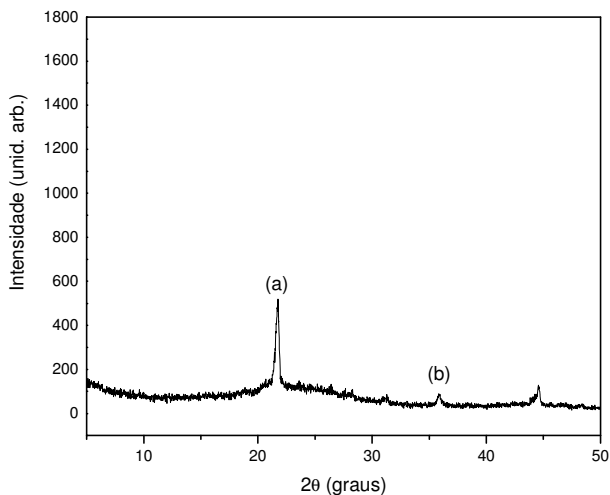


Figura 24: Difratoograma da cinza da casca de arroz CCA100R – Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)

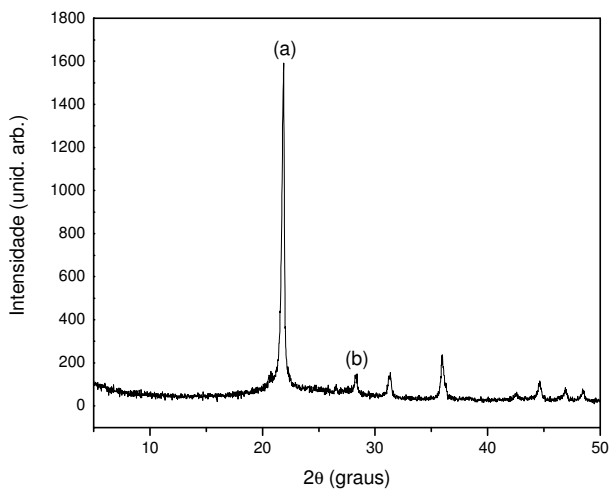


Figura 25: Difratoograma da cinza da casca de arroz CCA100P – Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)

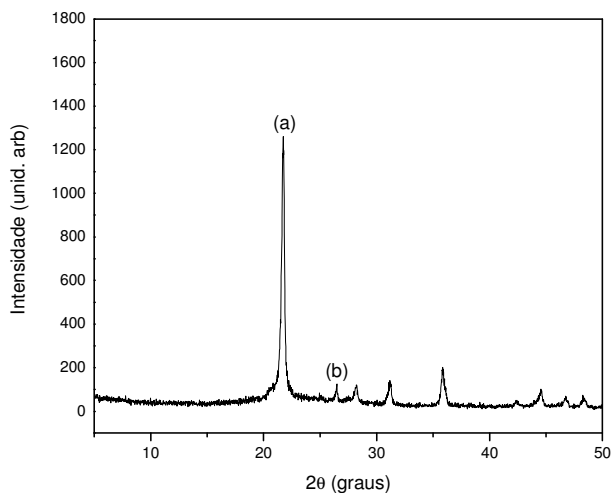


Figura 26: Difratoograma da cinza da casca de arroz CCA200 – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)

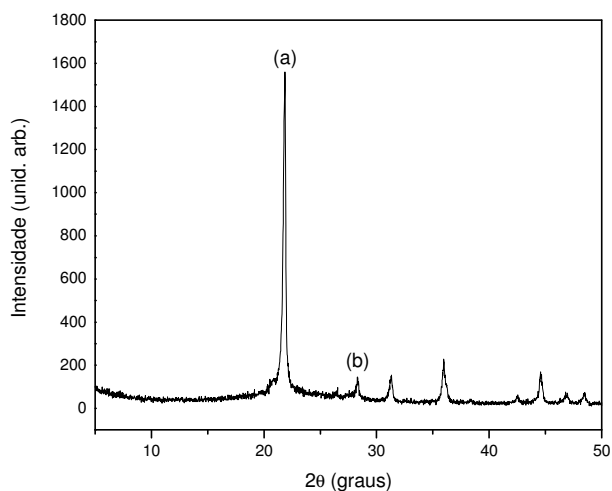


Figura 27: Difratoograma da cinza da casca de arroz CCA325 – (a) Cristobalita; (b) Quartzo (JCPDS Quartzo 75-0443 e PCPDS Cristobalita 76-0935)

5.2 Cinza da casca do arroz: Ativada

A finalidade deste tratamento é desobstruir os canais da matriz carbonosa, através de um agente oxidante (H_3PO_4) de modo a maximizar propriedades como a porosidade, adsorção e área superficial, segundo o que foi comentado no capítulo referente à metodologia do trabalho.

5.2.1 Análise do Teor de Cinza

As amostras ativadas a partir do precursor CCA100R foram submetidas à análise do teor de cinza, como demonstrado na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11: Teor de cinzas para as amostras ativadas.

Amostra de CCA	Teor de Cinza (%)
CCA1- (80°C;1:2)	4,20
CCA2- (120°C;1:2)	3,99
CCA3- (180°C;1:2)	3,95
CCA4- (80°C;1:4)	2,97
CCA5- (120°C;1:4)	3,01
CCA6- (180°C;1:4)	2,90
CCA7- (80°C;1:8)	4,25
CCA8- (120°C;1:8)	4,22
CCA9- (180°C;1:8)	4,16
CCA10- (80°C;1:12)	4,10
CCA11- (120°C;1:12)	4,01
CCA12- (180°C;1:12)	3,88

A ativação química com ácido fosfórico se mostrou bastante eficiente na redução das cinzas residuais e impurezas de um modo geral. Destaca-se as amostras de CCA 4, 5 e 6 que obtiveram valores em torno de 3% para os teores de cinza utilizando uma proporção razoável de ácido fosfórico na ativação.

As amostras de CCA 1, 2, 3, além das amostras 11 e 12 também geraram baixos valores de cinza, portanto a análise do índice do número de iodo será determinante em indicar em qual condição a cinza da casca do arroz se mostrará mais eficiente nos pré requisitos estabelecidos. Comercialmente um dos parâmetros mais importantes em averiguar se um carvão ativo é de boa qualidade é através do teor de cinzas, que deve estar em torno de 3% (MAEDA, 2001).

5.2.2 Análise do Número de Iodo

A molécula de iodo, comparada a outras - por exemplo, ao azul de metileno - é grandemente adsorvida, devido ao seu tamanho pequeno (diâmetro de 0,56nm) e conformação linear, o que facilita a sua adsorção exclusivamente pela região de microporos. Assim o índice de iodo é uma ferramenta poderosa na estimativa da microporosidade e mesoporosidade de um carvão ativado (CHIENG-TO & HSISHENG, 2000).

A presença de vários grupos funcionais na superfície do carvão, como carbonilas, ácidos carboxílicos, hidróxidos e outros, implica em uma variedade de tipos de interações que podem ocorrer durante a adsorção na interação soluto – adsorvente (Figueiredo et al, 1999).

Neste sentido, realizou-se a análise do carvão com relação a adsorção de iodo em grupos ativos, visando avaliar a sua composição em microporos de forma comparativa entre os materiais de partida, cinza original, e os materiais ativados em relação as condições de temperatura de produção e proporção em ácido, como mostra a Figura 28.

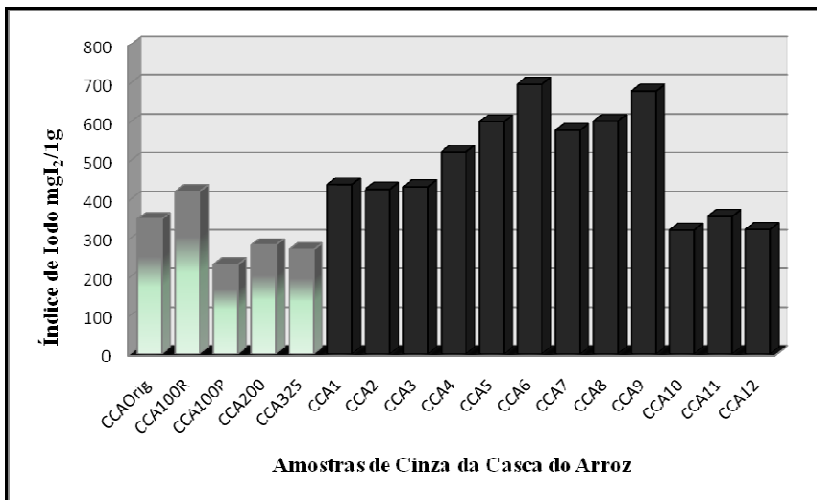


Figura 28: Índice de iodo para a cinza da casca do arroz original e amostras ativadas.

Com os resultados apresentados, foi possível observar que a ativação da cinza CCA100R, a partir da cinza da casca de arroz, se mostrou efetiva, pois o carvão adsorveu iodo na solução. Uma matriz porosa foi produzida e a partir destes resultados este carvão está de acordo com as especificações da ABNT que exige um valor entre 650mg/g e 1500mg/g para que este possa ser utilizado no tratamento de água para abastecimento, entre outras aplicações industriais. Destaque para a amostra CCA6 tratada à 180°C e CCA:H₃PO₄ de 1:4, que deteve o maior valor para o índice de iodo nas condições de operação estabelecidas, como temperatura e concentração de ácido (proporção 1:4). Interessante destacar que não se necessita de altas concentrações de ácido fosfórico e altas temperaturas para a realização deste processo de ativação, fato determinante na implantação em uma indústria.

As amostras de CCA7, CCA8 e CCA9 que foram ativadas com proporção de 1:8 também geraram bons resultados para o número de iodo, porém a uma concentração que foi o dobro da CCA6, que obteve o maior índice. Logo, pode-se obter um índice satisfatório de iodo adsorvido, sem, no entanto, necessitar de um aumento na quantidade de ácido fosfórico para este feito.

Para as amostras com proporção de 1:12 de ácido fosfórico, a redução do índice de iodo, como hipótese adotada, deve-se ao fato de

que o aumento na quantidade do agente oxidante na matriz carbonosa rompeu algumas ligações químicas presentes e grupos funcionais que auxiliam na adsorção do iodo desfavorecendo a formação de um material poroso e até mesmo bloqueando alguns poros já existentes. A ação do ácido em alta concentração nas camadas da cinza da casca do arroz pode ser visualizada através das imagens de microscopia eletrônica de varredura no capítulo 5.2.6.

A partir deste ponto adotou-se a amostra CCA6 para ser caracterizada por outras técnicas a fim de se obter o entendimento do processo em relação à amostra original e comprovar com sucesso a obtenção de um carvão ativado de alta qualidade.

5.2.3 Análise Química por Fluorescência de Raios –X

A análise química para a amostra de CCA6 ativada é representado na Tabela 12.

Tabela 12: Análise Química da cinza da casca de arroz ativada (Amostra CCA6).

AMOSTRA (CCA)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SO ₃	Na ₂ O	MgO	Outros	P.F.
CCA6	10,8	5,9	0,3	2,0	0,2	0,2	0,2	<0,1	<0,1	0,1	80,28

O mais destacável na análise da cinza ativada processada é quanto ao decréscimo da sílica. A ativação química com a proporção de 1:4 CCA:H₃PO₄ a 180°C, mostra uma composição com alto teor de perda ao fogo (P.F.) – alto teor de matéria orgânica, o que significa a eliminação de um produto, portanto, se mostra como um carvão altamente carbonoso, com uma composição favorável para diversas aplicações na indústria. As Figuras 29 - (a) e (b) ilustram de uma maneira mais didática, o comportamento da composição da cinza original e da cinza da casca de arroz ativada (CCA6), respectivamente, onde pode ser observada a evolução dos tratamentos feitos até adquirir esta porção.

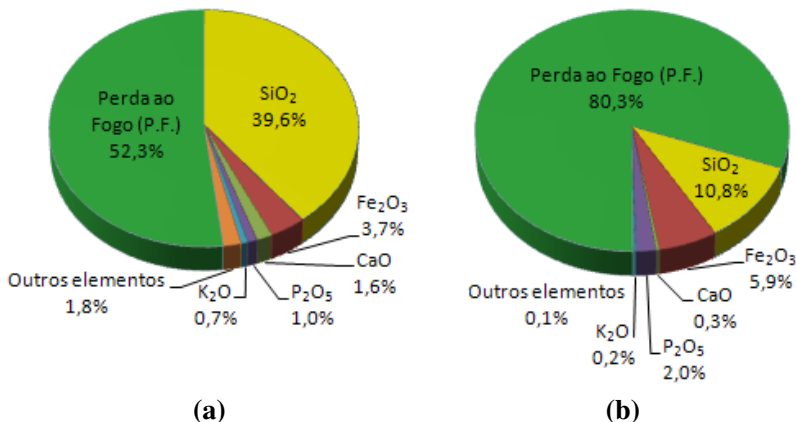


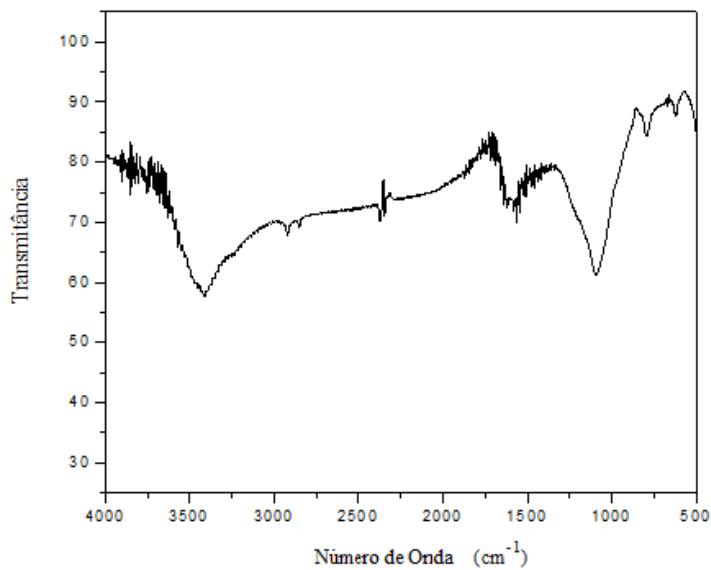
Figura 29: Análise química (a) Amostra original e (b) Amostra ativada (CCA6).

Pode-se evidenciar claramente a redução de sílica livre e o aumento do teor de perda ao fogo, que se reflete na formação de carbono, confirmando que os objetivos quanto aos processos mecânicos feitos e às reações de ativação ácida foram alcançados.

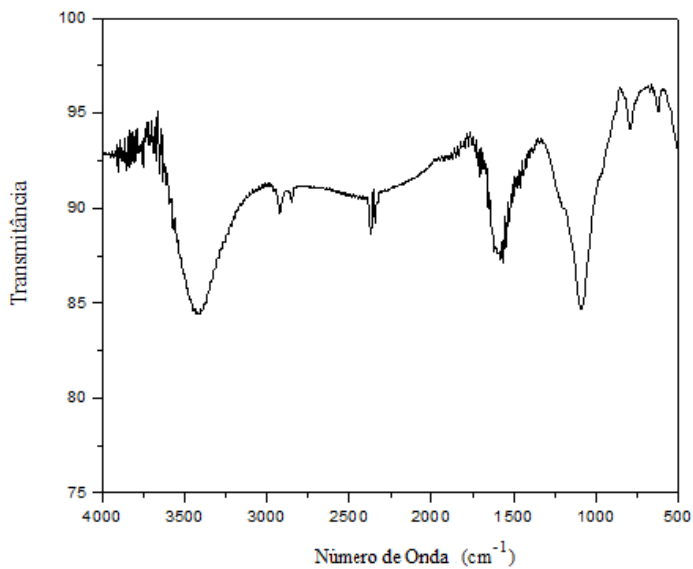
5.2.4 Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A estrutura química de um adsorvente é de vital importância para o entendimento do processo de adsorção. A técnica de FTIR é uma importante ferramenta para identificar grupos funcionais. Os espectros da cinza original e da cinza da casca de arroz ativada (CCA6) são mostradas nas Figuras 30 – (a) e (b).

O espectro de ambas as amostras se mostraram bastantes semelhantes em relação aos grupos presentes. Além de observar a presença do silício em sua composição, como já observado em técnicas anteriores, vê-se também que a ativação química não afetou drasticamente a estrutura da matriz carbonosa e preservou da estrutura típica de um material lignocelulósico.



(a)



(b)

Figura 30: Espectros de infravermelho: (a) CCAOrig, (b) CCA6.

Uma larga banda entre 2800 e 3700 cm^{-1} com maior intensidade na faixa de 3400 e 2930 cm^{-1} , indica a presença de grupos hidroxila ou água adsorvida. Para carbonos preparados da cinza da casca do arroz, este alongamento em ambos é devido os grupos silanol ($\text{Si} - \text{OH}$) na superfície, representado na Figura 31. O alongamento dos grupos OH vinculados aos radicais metil mostram um sinal em 2920 e 2850 cm^{-1} . O espectro de IV indicaram fracos, mas significativos picos de aproximadamente 1600 cm^{-1} correspondente aos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C} - \text{OH}$, grupos de alongamento de cetonas e aldeídos (SILVERSTEIN, 2000).

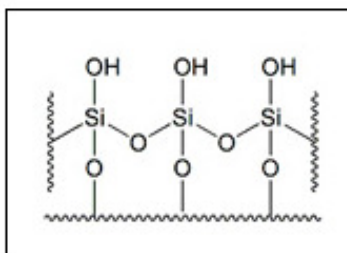


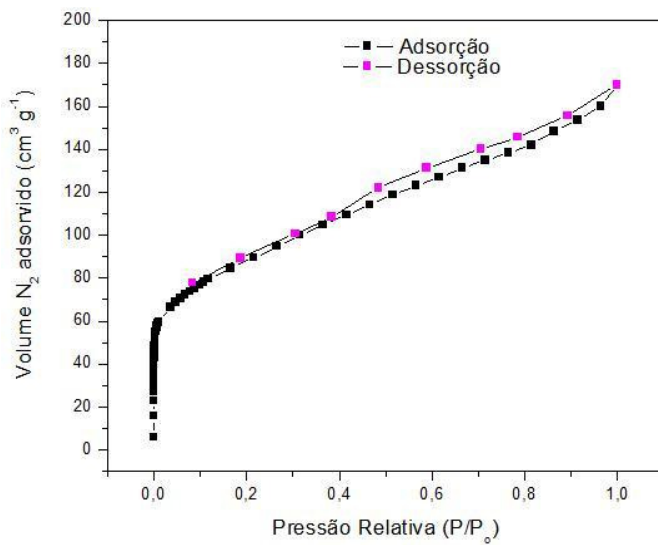
Figura 31: Representação do grupo silanol (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

Os grupos silanol presentes estão na forma de dióxido de silício ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$). Esta estrutura é semelhante aos grupos silanol de ácido silícico (SRIVASTAVA *et al.*, 2006). O pico em 1085 cm^{-1} e 808 cm^{-1} é devido ao estiramento de bandas assimétricas e simétricas de $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$ e deformação de $-\text{OH}$. Os picos em torno de 793 cm^{-1} e 470 cm^{-1} indicam a presença de $\text{Si} - \text{H}$.

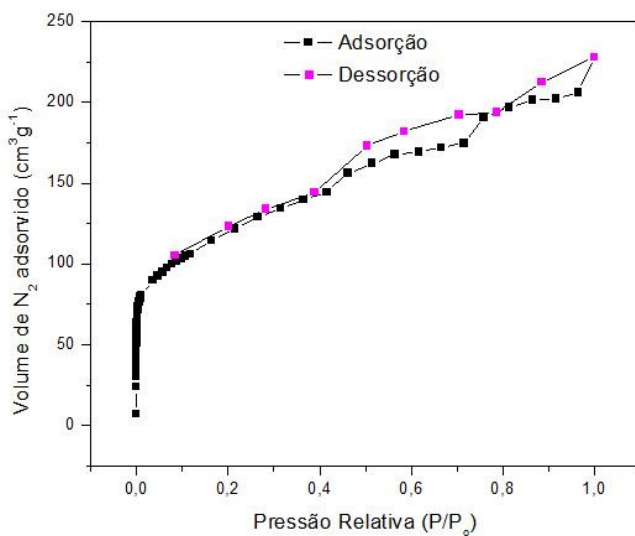
A presença de grupos polares na superfície é capaz de dar capacidade de troca catiônica considerável para adsorventes como o carvão. Além disso a presença destes grupos ($-\text{CO}-$, $-\text{OH}$, $-\text{Si}-\text{OH}$, $-\text{SiH}$ e $-\text{C}-\text{OH}$) na superfície mostra a potencialidade de seu poder de adsorção.

5.2.5 Análise da Área Superficial

Nas Figuras 32 – (a) e (b) estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K , da amostra original e do carvão ativado CCA6, respectivamente.



(a)



(b)

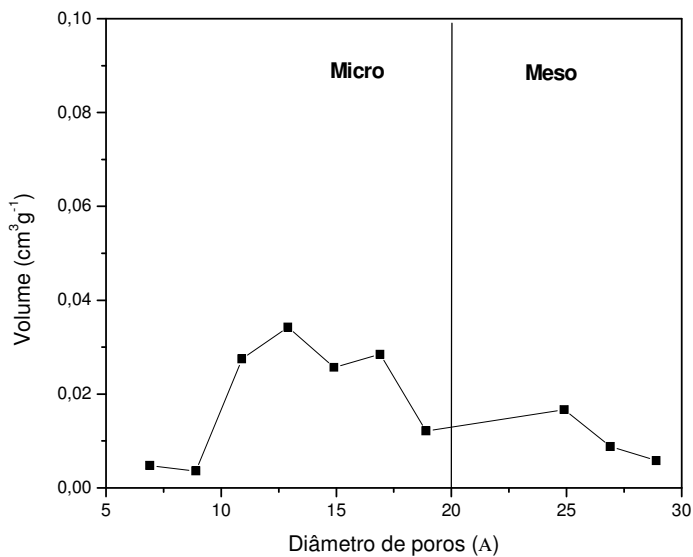
Figura 32: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K, (a) CCAOrig, (b) CCA6.

A CCA6 ativada apresentou um maior volume de N_2 adsorvido em comparação com a CCAOrig, valor este já esperado diante das análises do índice de iodo que mostrou uma estrutura microporosa na matriz carbonosa. A área obtida para a amostra original foi de 295,77 $m^2 \cdot g^{-1}$ enquanto que para a amostra ativada foi de 500,66 $m^2 \cdot g^{-1}$.

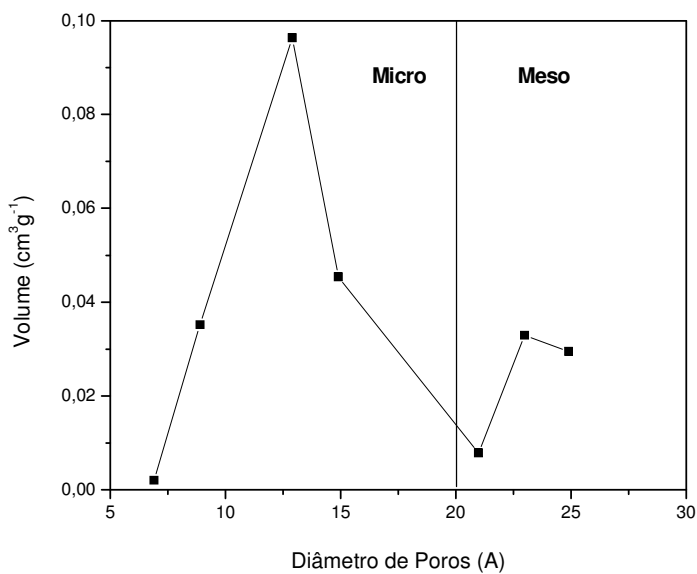
As isotermas apresentam elevada adsorção de N_2 em baixas pressões indicando a natureza predominantemente microporosa do carvão ativado e até mesmo da amostra original. A amostra original já se encontra em um estágio elevado de porosidade e tem características típicas de um carvão ativo, como relativa porosidade e área superficial elevada, porém em baixa qualidade e com muitas impurezas.

A forma típica de sólidos com microporosidade, com tamanho de poros inferior a 20 Å, é mostrado na Figura 33 – (a) e (b) através de uma distribuição de poros da amostra original e da amostra ativada, respectivamente.

Pela distribuição do diâmetro do poro da amostra original e do carvão ativado observado nas figuras acima, pode-se observar que a maioria dos poros está abaixo de 20 Å. Então, se conclui que se trata de um material microporoso. A amostra de cinza original possui uma mistura de microporos e mesoporos. Como já falado anteriormente, este fato pode ser atribuído à lixiviação sofrida, que foi uma espécie de “ativação química alcalina”, o que fez com que a amostra carbonácea mudasse sua estrutura e adquirisse algumas características de um carvão ativo.



(a)



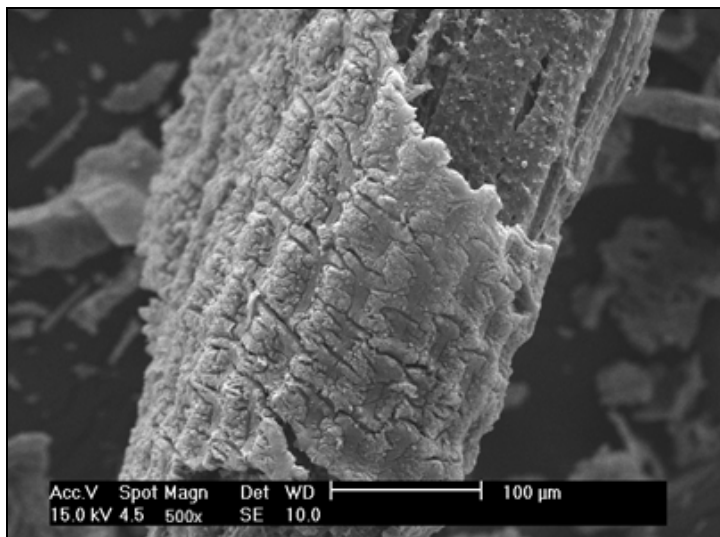
(b)

Figura 33: Distribuição de tamanho de poros, (a) CCAOrig e (b) CCA6.

5.2.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uma análise da configuração microestrutural da cinza da casca de arroz bruta e da amostra ativada CCA6, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, cujas imagens encontram-se nas figuras abaixo. A partir da observação direta das micrografias pode-se identificar uma aparência de espiga de milho com ondulações regulares para menores aumentos, (Figura 34 – (a)). Com aumentos maiores, como o mostrado na Figura 34 – (b), é possível observar uma estrutura lamelar e com certa porosidade.

Esta matriz porosa mostrada pelas imagens da amostra original permitiu um melhor entendimento sobre o processo da lixiviação alcalina sofrida anteriormente. O hidróxido de sódio se comportou como “agente ativante” no processo de extração da sílica. Diante do fato de ter sido realizado em altas temperaturas, este agente penetrou nas camadas interlamelares da matriz carbonosa, formando uma nova rede de ligações químicas e desobstruindo os canais antes ocupados por impurezas, alcatrões, betuminosos, etc, que foram formados no processo de carbonização da casca do arroz.



(a)

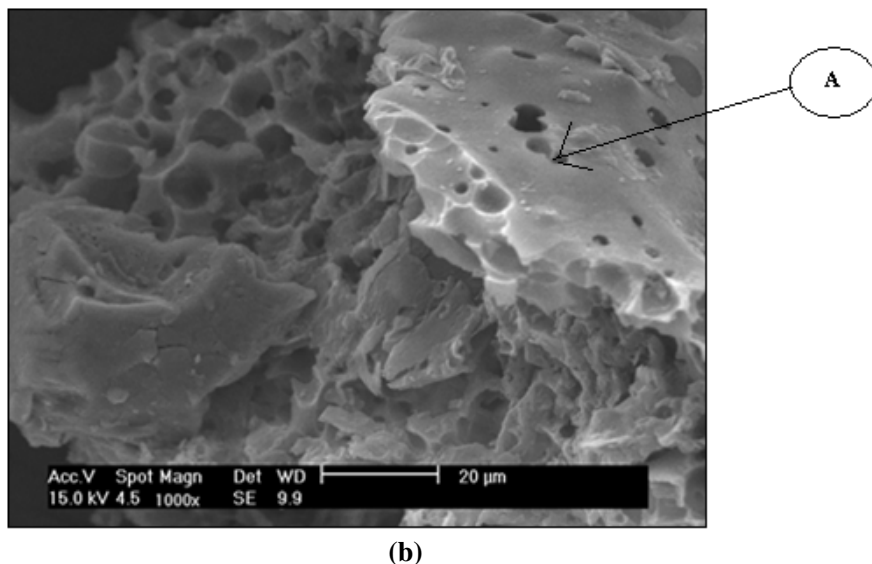


Figura 34: Micrografia da CCAOrig, (a) - aumento 500x; (b) aumento de 1000x.

Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foram feitas análises elementares pontuais das amostras de cinza por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), que foi feita na amostra (b), da Figura 34 na posição (A). O resultado, apresentado na Figura 35 corresponde à amostra de cinza original (CCAOrig).

O resultado do EDS para a CCAOrig apresentou Si, Ca, K e Mg, impurezas descritas anteriormente e verificada pela análise de FR-X. Um detalhe a ser destacado é redução de sódio (Na^+) ligado à amostra, evidenciando que as lavagens prévias com água quente solubilizaram todo silicato de sódio presente.

Nas imagens obtidas para a amostra ativada CCA6, na Figura 36 – (a), (b) e (c), uma estrutura extremamente porosa pode ser observada. Poros com diâmetro de 6 μm e 12 μm foram medidos, comprovando mais uma vez, se tratar de um carvão microporoso.

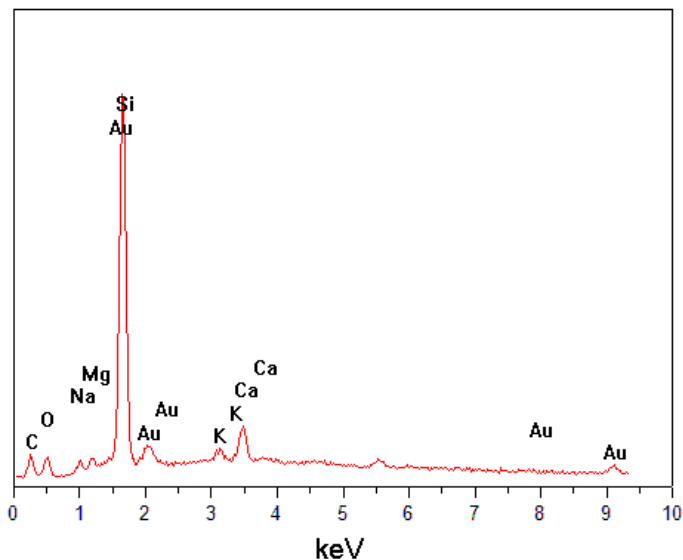
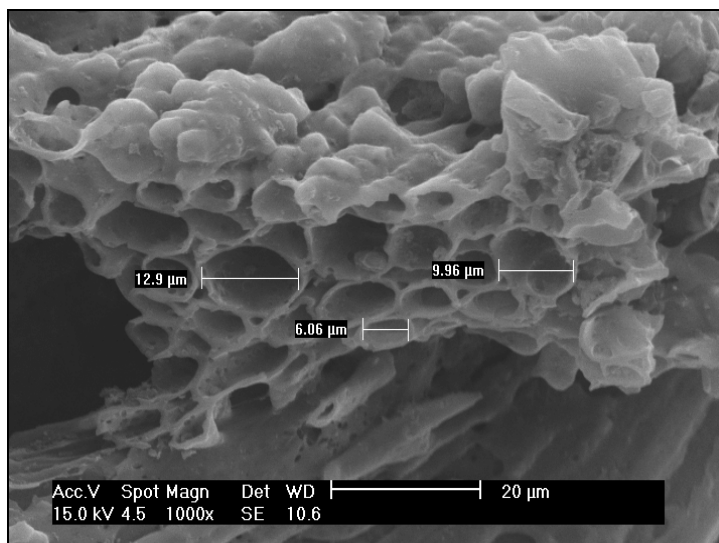
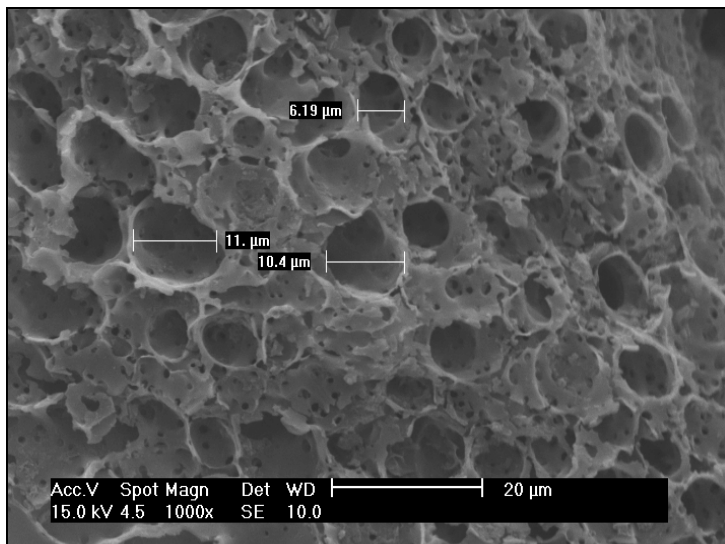


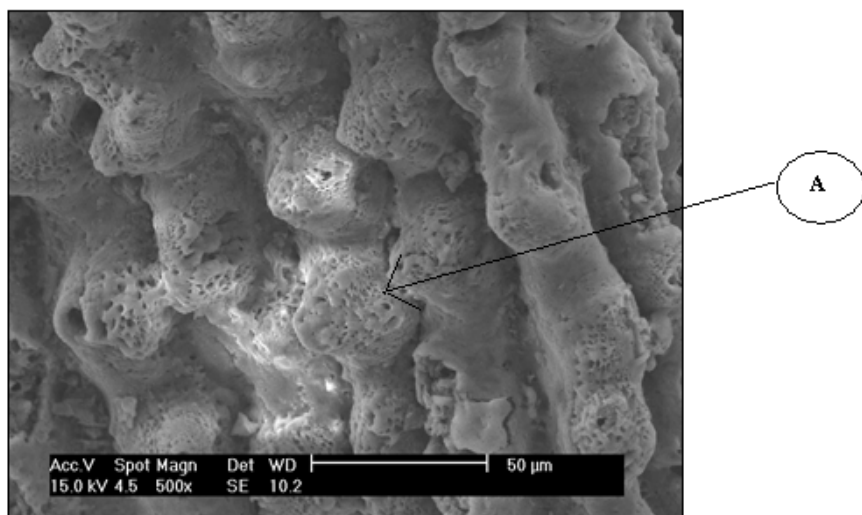
Figura 35: Análise de EDS para a cinza da casca do arroz original – Ponto (A) da Figura 34(b).



(a)



(b)



(c)

Figura 36: Micrografias da amostra ativada CCA6 – (a) aumento de 1000x, poros regulares, (b) aumento de 1000x, estrutura porosa e (c) aumento de 500x.

O ácido fosfórico tem um papel importante na formação deste material, pois atua como um catalisador ácido para promover a ruptura de ligações, a formação de ligações cruzadas via ciclização e reações de condensação além de se combinar com espécies orgânicas para formar pontes de fosfato e de polifosfatos que conectam e cruzam os fragmentos de biopolímeros. A adição (ou inserção) de grupos fosfatos encaminha um processo de dilatação que, após a remoção do ácido, deixa a matriz em um estado expandido com uma estrutura de poros acessíveis, como pôde ser visto nas figuras anteriores (MOLINA-SABIO, 1995).

De acordo com Fernandez-Reinoso (2006), este é essencialmente o processo de ativação. Em temperaturas entre 140°C e 350° este processo ocorre sob ação de um fosfato estável o que contribui para a ativação química. Em temperaturas acima de 450°C, uma contração secundária ocorre quando as ligações do fosfato tornam-se termicamente instáveis. A redução da densidade de ligações cruzadas permite o crescimento e alinhamento dos grupos poliaromáticos, produzindo uma estrutura mais densa com alguma redução da porosidade.

Destaca-se também a análise de EDS para esta amostra ativada que, como pode ser observado através da Figura 37, que foi obtida da Figura 36 (c) no ponto (A), está isenta das impurezas indesejáveis descritas anteriormente, e que prejudicam a formação de um carvão ativado com porosidade bem estruturada e baixo teor de cinzas. A sílica reduzida e o alto teor de carbono contemplam um composto carbonáceo ativo desenvolvido e com boa qualidade.

Uma observação importante para o entendimento da evolução deste processo é que a análise do número de iodo revelou que o aumento da proporção de ácido fosfórico para 1:12 na ativação se mostrou ineficiente para a obtenção de bons resultados para a capacidade de adsorção química. Este fato pode ser elucidado na análise de microscopia através da imagem obtida da amostra CCA10 que está ilustrado na Figura 38.

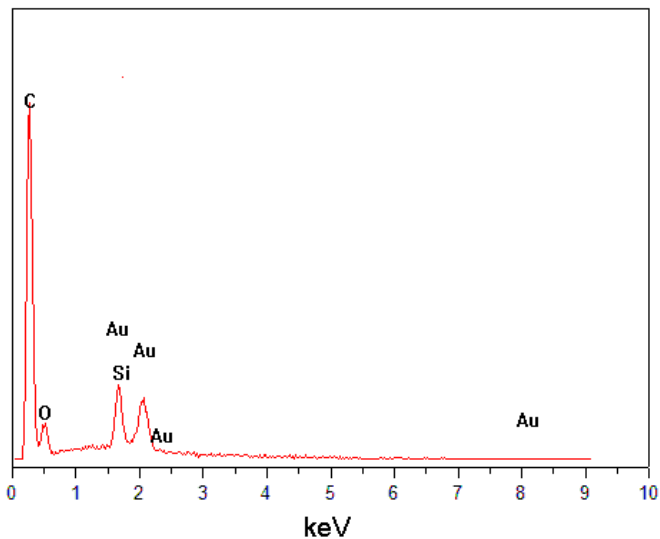


Figura 37: Análise de EDS para o carvão ativado CCA6 - Ponto (A), Figura 33.

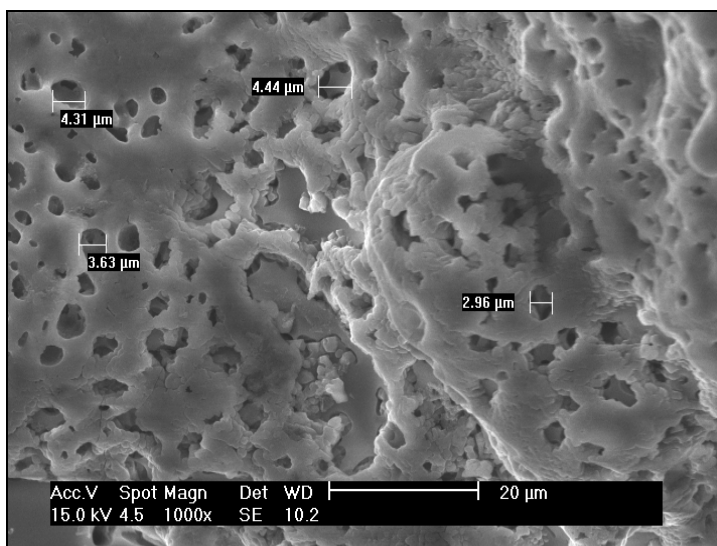


Figura 38: Micrografia da amostra de CCA10.

A imagem nos descreve um material com microporos entre 2,96 μm a 4,44 μm . Porém, estes poros mal formados e aparentemente superficiais, fazem parte de uma estrutura fechada, quando esta é comparada à amostra CCA6. Supõe-se que o ácido fosfórico em alta concentração pode ter se depositado nas paredes lignocelulósicas da cinza da casca de arroz e impedido a formação de poros mais abertos e acessíveis. Além disso, a forte acidez pode ter provocado um efeito de degradação nas paredes internas da cinza, como desestruturação e rompimento da sua estrutura primária.

6. PUBLICAÇÕES

6.1. Trabalhos Completos Publicados

LIMA, R. B.; SILVA, L. A.; GUSATTI, M.; ROSÁRIO, J. A.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. **Obtenção de carvão altamente ativado proveniente da digestão cáustica de cinza da casca de arroz.** In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do CBC, 2010.

6.2. Trabalhos Completos Aceitos para Publicação

LIMA, R. B.; RIELLA, H.G; KUHNEN, N. C.; SILVA, L.A; STRUGALE, S.; GUSATTI, M.; ROSÁRIO, J. A.; MILIOLI, C.C. **Desenvolvimento de um processo para a produção de carvão ativo a partir da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMat, 2010, Campos do Jordão – SP. Anais do CBECIMat, 2010.

6.3. Participação em outros trabalhos

GUSATTI, M.; DURAZZO, M.; CAMPOS, C. E. M.; ROSÁRIO, J. A.; SPECKHAHN, R.; LIMA, R. B.; SILVA, L.A; CARVALHO, E. U. ; KUHNEN, N.C; RIELLA, H. G. **Processing of ZnO Nanocrystals by Solochemical Technique.** In: Seventh International Latin American Conference on Powder Technology, 2009, Atibaia. Proceedings of Ptech, 2009.

ROSÁRIO, J. A.; SILVA, L.A; MOURA, G. B.; GUSATTI, M. ; LIMA, R. B. ; BRYNS, M. E. P.; KUHNEN, N.C; RIELLA, H.G. **Influence of Alkaline Activation Over Swelling and Cation Exchange.** In: Seventh International Latin American Conference on Powder Technology, 2009, Atibaia - SP. Proceedings of Ptech, 2009.

GUSATTI, M.; CAMPOS, C. E. M.; BARROSO, G. S.; SPECKHAHN, R.; SOUZA, D. A. R.; ROSARIO, J. A.; SILVA, L. A.; LIMA, R. B.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. **Formação de nanoestruturas de**

ZnO através de uma simples reação química. In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do Congresso, 2010.

ROSARIO, J. A.; GUSATTI, M.; SILVA, L. A.; LIMA, R. B.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G.. **Influência de Pré-Tratamentos Sobre a Atividade Antimicrobiana de Bentonitas Tratadas com Prata.** In: 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do Congresso, 2010.

GUSATTI, M.; BARROSO, G. S.; CAMPOS, C. E. M.; SOUZA, D. A. R.; ROSARIO, J. A.; LIMA, R. B.; SILVA, L. A.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. **Efeito de diferentes precursores nos parâmetros estruturais de nanocristais de ZnO obtidos através de um simples método químico.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, 2010, Campos do Jordão - SP. Anais do CBECiMat, 2010.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi empregada uma técnica de produção de carvão ativado, conhecida como ativação química, sendo utilizado como agente ativador o H_3PO_4 . Os resultados mostram que o processo de ativação foi bem sucedido e que, a partir deste estudo uma nova perspectiva em relação ao uso de rejeitos agrícolas foi aberta. Além disso, o possível aproveitamento de uma matéria-prima que representa um importante rejeito da agroindústria possui implicações de interesse tanto econômico quanto ambiental.

Nos últimos anos, tem-se investido cada vez mais em pesquisas para transformação das cinzas de casca de arroz, até então consideradas resíduos industriais, em subproduto de interesse comercial. O emprego de várias técnicas avançadas de caracterização proporcionou a possibilidade de oferecer uma contribuição às investigações atuais sobre o mecanismo de ativação dos materiais carbonosos.

Os ensaios iniciais realizados com a cinza proveniente da digestão cáustica da casca do arroz mostraram uma composição favorável obtenção de uma matriz carbonosa, porém ainda composta de muitas cinzas residuais e impurezas indesejáveis. Um processamento mecânico foi requisitado para melhorar a qualidade do material precursor. Através da técnica de peneiramento, frações foram obtidas e assim uma análise pôde ser feita para identificar a localização exata da sílica e das cinzas presentes.

Os resultados das análises química e mineralógicas da cinza comprovaram uma composição com alto teor de sílica e cinza residual para as partículas menores, além de ser possível também perceber pela análise de DRX o caráter amorfo da cinza da casca do arroz juntamente com frações de cristalinidade que são atribuídas às modificações sofridas pelo quartzo no processo de queima da casca – neste caso, picos de cristobalita foram identificados.

As amostras ativadas foram submetidas à análise de índice de iodo para verificar em que condições de tratamento as amostras se mostraram com maior poder de adsorção levando em consideração as variações da proporção de ácido fosfórico e a temperatura. Índices de Iodo acima de 650mg/I_2 e teores de cinza residual abaixo de 4% para a maioria das amostras ativadas foram alcançados.

O precursor original e a amostra ativada confirmaram com a análise de espectrometria por infravermelho a semelhança da composição, em ambos, quanto a constituição lignocelulósica, que pôde ser constatada pela presença de bandas características que compõe esta estrutura, como a as ligações C=O -, -OH , -Si-OH , -SiH e -C-OH , além do fato de a ativação química ter preservado estas ligações e a estrutura original.

O carvão ativado com alta porosidade, observado através das isotermas obtidas, é constituído prioritariamente de microporos e a análise de BET revelou uma área superficial de $500,92 \text{ g/m}^2$.

As imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram a evolução de uma cinza com certa porosidade mal distribuída e irregular a um material adsorvente poroso constituído de microporos regulares e bem desenvolvidos.

Por fim, este processo proposto para a ativação química da cinza proveniente da digestão alcalina da cinza casca do arroz se mostrou efetivo, produzindo um carvão ativado de alta qualidade com possibilidade de sua implantação na indústria.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACTIVBRAS INDUSTRIAL LTDA - Carvão Ativado. Disponível em: <<http://www.activbras.com.br>>, acessado em 26/04/2010.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, v. 48, p. 305, 2002.

ALPHACARBO INDUSTRIAL LTDA – Carvão Ativado. Disponível em: <<http://www.alphacarbo.com.br>>, acessado em 23/04/2010.

ARMESTO, L., BAHILLO, A., VEIJONEN, K., CABANILLAS, A., OTERO, J. Combustion behavior of rice husk in a bubbling fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**. v. 23, p.171, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – Determinação do número de iodo. **NBR 12073**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Análise química: determinação de perda ao fogo. **NM18**. Rio de Janeiro, 2003.

ATKINS, P. W. **Físico–Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

BANERJEE, H. D., SEM, H. S. Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method. **Materials Science Engineering**. v. 52, p.173, 1982.

BAQUERO, M. C., GIRALDO, L., MORENO, J. C., SUÁREZ-GARCÍA, F., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, p.779-784, 2002.

BOSE, D. N., GOVINDACHARYULU, P. A., BANERJEE, H. D. Large grain polycrystalline silicon from Rice husk. **Solar Energy Materials**. v.7, p.319, 1982.

BOTTANI, E., TASCÓN, J. **Adsorption by Carbons**. Elsevier Science & Technology Books, 2008.

BRINKER, C., SCHERER, G. The physics and chemistry of Sol-Gel processing. **Academic Press**, San Diego CA, p-839-880, 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal Am. Chemical. Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BURCHELL, T. D. **Carbon materials for advanced technologies**. Oxford: Pergamon, 1999.

CHIENG-TO H., HSISHENG, T. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbon in aqueous solutions. **Carbon**, v. 38, p. 863-869, 2000.

CINCOTTO, M. A. Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil. **Tecnologia de Edificações**. São Paulo, Pini/ IPT, p.71-74. 1988.

CLAUDINO, A., MINOZZO, A. P. **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B., LALOË, F. **Quantum Mechanics**. New York: John Wiley & Sons, INC., 1977.

DAFICO, D. D. **Estudo da dosagem de concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz**. 2001. 191f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p.778-782, 2001.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. Rice husk ash an alternate source for active silica production. **Materials Letter**. v. 57, p.818, 2002.

DIAZ-TERÁN, J., NEVSKAIA, D. M., FIERRO, J. L. G., LÓPEZ-PEINADO, A. J., JEREZ, A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 60, p. 173-181, 2003.

EMMERICH, F. G. **Modelo Granular, percolação – resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpio de babaçu tratado termicamente até 2200°C.** 1987. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

EVERETT, D.H. Definitions, Terminology and Symbols in Colloids and Surface Science – Part I. In: **Pure Appl. Chem.**, Nº31, p. 577-638, 1972.

FENG, Q., YAMAMICHI, H., SHOYA M., SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of Rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research.** v.34, p.521, 2004.

NEHDI, M., DUQUETTE, J., DAMATTY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. **Cement and Concrete Research.** v.33, p.1203, 2003.

FRANKLIN, R. E. **The Structure of Graphitic Carbons.** Acta Cryst., v. 4, p.253-261, 1951.

FREITAS, J. C. C. **Espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética multinuclear aplicada ao estudo de zeólitas.** 1994. Dissertação (Mestrado em Física)- Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

FREITAS, J. C. C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais.** Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro, 2000.

FREITAS, Elaine de Souza. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil.** 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)

– Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Rio de Janeiro. 2005.

GIRGIS, B. S., ISHAK, M. F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. **Materials Letters**, v. 39, p.107–114, 1998.

GOLDSTEIN, I. S. **Organic Chemicals from Biomass**. Florida: CRC Press, Boca Raton, 1997.

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., JOY, D. C., LYMAN, C. E., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J. R., **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalyses**, 3^a ed., Springer Science - Business Media, LLC, 2003.

GOMES, R. C., VISCONTE, L. L., FURTADO, C. R. Cinza da casca do arroz em composições poliméricas. **Revista de Química Industrial – ABQN** n°716, p15-18, 2000.

GÓMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E. M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. C., ALEXANDRE-FRANCO, M. F., MACÍAS-GARCÍA, A. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. **Materials Letters**, v.59, p.846–853, 2004.

GUO, Y., ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.100, p.12-19, 2006.

GUO, Y., ROCKSTRAW, D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. **Carbon**, v. 44, p.1464–1475, 2005.

HARIMA, E. **Estabilização da Fase b e obtenção da Fase a da Cristobalita a partir do Resíduo da Casca de Arroz Queimada**, 1997. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Carlos. São Paulo, 1997.

HAYASHI, J., KAZEHAHA, A., MUROYAMA, K., WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v.38, p.1873–1878, 2000.

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S., KUCUKBAYRAK, S. Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. **Energy Conversion Management**, 2005.

HOUSTON, D. F. **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemistry, Minnesota, p.301-352, 1972.

Instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE) In: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/shtm>>. Acessado em: 23/04/2010.

IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p.1966–2005, 2007.

ISHAK, M., BAKAR, A. A. An investigation of the potencial of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber – II. Fatigue behavior. **European Polymer Journal**, v.31, p.259, 1995.

ISRAELACHVILI, Jacob. **Intermolecular & Surface Forces**. 2^o edição, San Diego: Academic Press Limited, 1991.

JAMES, J., RAO, M. S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochimica Acta**, v. 97, p.329, 1986.

JENKINS, G. M., KAMURA, K. **Polymeric carbons - carbon fibre, glass anchar**. Cambridge: Cambridge University, 1976.

JUST, M. L. **Utilização da cinza da casca de arroz no processo de moldagem a verde em fundição**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2001.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, p.257-262, 2000.

KRISHNARAO, R. V., SUBRAHMANYAM, J. Formation of SiC from Rice husk sílica-carbon Black mixture: Effect of rapid heating. **Ceramics International**, v. 22, p.489, 1995.

LÁSZLÓ, K., MARTHI, K., ROCHAS, C., EHRBURGER-DOLLE, F., LIVET, F., GEISLER, E. Morphological investigation of chemically treated poly (ethylene terephthalate) -based activated carbons. **Langmuir**, v. 20, p. 1321-1328, 2004.

LESLEY, S.; MOORE, E. **Solid State Chemistry and Introduction**. Chapman & Hall – London, 1992.

LILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275, 2003.

LIMA, S. A., ROSSIGNOLO, J. A., CAMPOS, M. F. Influência do tempo de moagem na pozolanicidade da cinza da casca da castanha de caju. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC 2007, Bento Gonçalves, **Anais...** Bento Gonçalves: CBC, 2007.

MAEDA, N., WADA, L., KAWAKAMI, M., UEDA, T. **Development of a New Furnace for the Production of Rice Husk Ash**. In: MALHOTRA, V.M. (Ed) 7th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans. Proceedings. American Concrete Institute. Detroit, v. 2, p.835-852, 2001.

MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MAYER, F. D. **Aproveitamento da Casca de Arroz em uma Micro Central Termoelétrica – Avaliação dos Impactos Econômicos e Ambientais para o Setor Arrozeiro do Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

MEHTA, P.K. Rice husk ash - A unique supplementary cementing material. In: **Advances in Concrete Technology**. Ed. V.M. Malhotra, Canmet, Canada: Ottawa, 1992, p. 407- 431.

MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., CATURLA, F., SELLES, M. J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, **Carbon**, v.33, p.1105–1113, 1995.

MORALES, E.V.; VILLAR-COCINHA, E.; FRÍAS, M.; SANTOS, S.F.; SAVASTANO JR, H. Actividad puzolánica y aspectos microestructurales de las cenizas de bagazo y paja de caña de azúcar a través de la microscopia electrónica de transmisión. In: Conferência Brasileira sobre 105 materiais e tecnologias não convencionais na construção ecológica e sustentável. BRASIL NOCMAT 2007, Maceió, **Anais...** Maceió: NOCMAT, 2007.

MUI, E.L.K., KO, D.C.K., MCKAY, G. Production of active carbons from waste tyres – a review. **Carbon**, v.42, p.2789-805, 2004.

OUHADIA, V. R., YONGB, R. N., Impact of clay microstructure and mass adsorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. **Applied Clay Science**, v. 23, p 141-148, 2003.

PATRICK, J. W. **Porosity and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

PERSEGIL, M., SOUZA, M., MAGALHÃES, W. Silica derived from burned rice hulls. **Materials Research**, v.5, n^o4, p. 467-474, 2002.

POUEY, M. T., DAL MOLIN, D. C. C., BERGMANN, C. P. Avaliação de diferentes processos de moagem de cinzas de casca de arroz residuais com diferentes características mineralógicas através do Índice de Atividade Pozolânica. In: 49º Congresso Brasileiro do Concreto – CBC 2007, Bento Gonçalves, **Anais...** Bento Gonçalves: CBC, 2007.

PUTUN, A.E., OZBAY, N., ONAL, E.P., PUTUN, E. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. **Fuel Process Technol**, v. 86, p.1207-19, 2004.

PUZIY, A. M., PODDUBNAYA, O. I., A. SUÁREZ-GARCÍA, F., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid II. Porous structure. **Carbon**, v.40, p.1507–1519, 2002.

QUANTACHROME CORPORATION CATALOGUE. **An Introduction to BET Theory**. p. 31, 2000.

QUANTACHROME CORPORATION. **Quantasorb, manual de operações**., Part No 05000, QS-18, 10/1991.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, Elmsford, v. 36, n° 3, p. 159-175, 1998.

RODRIGUEZ-REINOSO, F., LINARES-SOLANO, A. **Chemistry and physics of carbon**. v.21, New York: Marcel Decker, 1989.

ROUZAUD, J. N., CLINARD, C. Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization. **Fuel Process Techno**, 2002; 77-78:229-235.

SCHETINO JÚNIOR, M. A., FREITAS, J. C. C., CUNHA A. G., EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SENSALE, G. R. B. **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência e convencionais com cinza da casca do arroz. Porto Alegre: programa de pós-graduação em engenharia Civil**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

SENSALE, G. R. B. Strength development of concrete with Rice-husk ash. **Cement and Concrete Composites**, n°28. p.158-160, USA, 2006.

SILVA, P. T. S., LOCATELLI, M. A. F., JARDIM, W. F., BARROS NETO, B., MOTTA, M., CASTRO, G. R., SILVA, V. L. Endogenous iron as a photo-Fenton reaction catalyst for the degradation of Pah's in soils. **Journal of the Brazillian Chemical Society**. v. 19, p.329, 2008.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6^a ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., São Paulo, 2000.

SINGH, N. B., RAI, S. Effect of polyvinyl alcohol on the hydration of cement with rice husk ash. **Cement and Concrete Research**, v.31, p. 239, 2001.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SRIVASTAVA, V.C., MALL, I. D., MISHRA, I. M., Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, p. 257–267, 2006.

STEPHENS, D., WELLEN, C., SMITH, J. Precipitated silicas, silicas gel with and free deposited carbon from caustic biomass ash solutions. **United States Patent** – US 6,375,735 - Apr. 23, 2002.

TSAI, W.T., CHANG, C.Y., LEE, S.L. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. **Carbon**, v.35, p. 1198-200, 1997.

VILLAR-COCIÑA, E., VALENCIA-MORALES, E., GONZÁLES-RODRIGUES, R., HERNÁNDEZ RUÍZ, J. Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic-diffusive model. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 517-524, 2003.

WARREN, B. E. X-ray diffraction in random layer lattices. **Phys. Rev.**, v. 59, p.693-698, 1941.

WELTJE, G. J., TJALLINGII, R., Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 274, p. 423-438, 2008.

YALCIN, N., SEVINC, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. **Carbon**, v.38, p.1943–1948, 2000.